

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À**

**L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE**

**DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS**

**PAR**

**ALAIN GAUTHIER**

**ÉTUDE DES DIFFÉRENTS TYPES D'EAU DE LA CELLULOSE  
PAR ÉCHANGE DES HYDROGÈNES LABILES AVEC LE D<sub>2</sub>O**

**FÉVRIER 1993**

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## RÉSUMÉ

Ce travail est une étude fondamentale d'identification de l'eau libre et de l'eau liée dans la cellulose micro-cristalline. Pour ce faire nous avons fait la transformation partielle des groupements OH de la cellulose par des groupements OD. Par après nous avons fait la réhydratation de la cellulose avec des sels à humidité relative constante en vue d'examiner le comportement des liaisons hydrogène des différents types d'eau. L'identification des différents groupes OH et OD fut faite par spectroscopie infrarouge en utilisant des pastilles de bromure de potassium (KBr).

La deutération s'est effectuée en chauffant un mélange d'eau lourde avec de la cellulose microcristalline en vase-clos. La deutération de la cellulose s'est faite à 170° et 183°C durant des périodes variant de 16 à 85 h. En haut de 183°C, la cellulose se dégrade. La transformation des groupements OH de la cellulose en groupements OD n'est que partielle et se fait difficilement. La spectroscopie infrarouge révèle que sous l'effet de la deutération il y a peu de changement dans la structure cristalline de la cellulose et que seulement les bouts de chaînes et quelques groupements OH de surface de la cellulose sont transformés en OD. La cellulose micro-cristalline utilisée possède un haut degré de cristallinité qui contient peu de zones accessibles ou amorphes ce qui lui confère

une grande stabilité thermique.

En procédant par soustraction, entre un spectre d'un échantillon de cellulose deutérée humide et un spectre d'un échantillon sec, nous avons obtenu le spectre infrarouge de l'eau dans la cellulose. En identifiant les bandes dans ce spectre il fut possible d'identifier les types d'eau dans la cellulose humidifiée.

**REMERCIEMENTS**

La réalisation de ce projet à nécessité le travail d'une équipe de recherche formée de gens de plusieurs disciplines.

Je tiens d'abord à remercier tout particulièrement le Professeur Camille Chapados, mon directeur de recherche, pour sa patience et ses judicieux conseils à mon égard. Je remercie mon co-directeur de recherche le Professeur Claude Daneault pour son dévouement et ses conseils dans le domaine des pâtes et papiers. Je remercie également M. Lorenzo Marchildon pour sa motivation et le soutien moral dont j'ai eu besoin.

Je remercie M. Michel Trudel pour son aide inestimable dans le domaine de l'informatique et du traitement des données.

Je remercie GAZ MÉTROPOLITAIN, qui a subventionné le projet, le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et le Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Enfin, je remercie tendrement mon épouse, Nathalie Martel, qui m'a appuyé tout au long de ce projet de maîtrise.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xi
DÉFINITIONS DE QUELQUES TERMES TECHNIQUES	xii
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	xiv
CHAPITRE I: INTRODUCTION	1
CHAPITRE II: THÉORIE	5
2.1 Structure de la cellulose	5
2.1.1 La chaîne	5
2.1.2 La liaison hydrogène	7
2.1.3 La maille	9
2.1.4 Les différents types d'eau de la cellulose	17
2.2 Le séchage conventionnelle	19
2.3 Séchage par infrarouge	24
2.3.1 Rayonnement infrarouge	24
2.3.2 Massif d'absorption OH	27
2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge	32
2.4.1 Modes de vibrations	32
2.4.2 Régions spectrales de la cellulose	35

2.4.3	Formes des bandes	35
2.4.4	Dérivée seconde	37
2.4.5	Méthode d'échantillonnage	41
2.5	Deutération	41
2.5.1	Déplacement isotopique	41
2.5.2	Transfert des hydrogènes labiles	42
2.5.3	Méthode de deutération	44
2.6	Effet du chauffage	45
2.7	Objectif du projet de recherche	48
<b>CHAPITRE III: PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>		51
3.1	Instrumentation	51
3.2	Échantillonnage	51
3.2.1	Traitement de la cellulose et du KBr	51
3.2.2	Deutération à différentes températures	52
3.2.3	Deutération à une température donnée	52
3.2.4	Réhydratation avec des sels à humidité humidité relative	53
3.3	Fabrication des pastilles de KBr	53
3.3.1	Conditions expérimentales	53
3.4	Spectres	55
3.4.1	Enregistrement des spectres	55
3.4.2	Traitement des spectres	55
<b>CHAPITRE IV: RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>		57
4.1	Spectres infrarouge du glucose, de la cellobiose et de la cellulose	57

	<b>vi</b>
4.1.1 Attribution des bandes	59
4.2 Deutération de la cellulose à différentes températures	65
4.3 Deutération à 183°C	71
4.3.1 Pendant 16, 41 et 85 h	71
4.3.2 Exposition à une humidité de 58 %	74
4.3.3 Exposition à une humidité de 95 %	76
4.4 Deutération à 170°C	76
4.4.1 Pendant 24, 77, et 144 h	76
4.4.2 Exposition à une humidité de 58 %	79
4.4.3 Exposition à une humidité de 95 %	79
4.5 Différence entre la cellulose deutérée et native (170°C, 77 h)	82
4.6 Différence entre la cellulose deutérée sèche et la cellulose humide (95 %)	84
<b>CHAPITRE V: CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS</b>	<b>88</b>
5.1 Conclusion	88
5.2 Recommandations	93
<b>CHAPITRE VII: BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>96</b>



## LISTE DES FIGURES

Figure 1	Cellobiose et cellotriose.	6
Figure 2	Chaîne de la cellulose.	8
Figure 3	Maille cristalline de la cellulose.	11
Figure 4	Maille cristalline de la cellulose en tenant compte des distances réelles entre les chaînes.	12
Figure 5	Liaisons hydrogène intramoléculaires à l'intérieur d'un motif de cellulose.	13
Figure 6	Liaison intermoléculaire de la cellulose.	15
Figure 7	Plan montrant l'absorption des molécules d'eau dans une dislocation cristalline de cellulose.	18
Figure 8	Principales résistances au transfert de chaleur par conduction dans un cylindre sécheur.	22
Figure 9	Variation du taux de séchage en fonction de la variation de l'humidité de la feuille.	23
Figure 10	Approximation d'un corps noir.	25
Figure 11	Spectre de rayonnement à l'équilibre tel que donné par la loi de distribution de Planck.	28
Figure 12	Spectre électromagnétique.	29
Figure 13	Absorption infrarouge de l'eau liquide.	30

Figure 14	Absorption infrarouge par réflectance diffuse de divers papiers.	31
Figure 15	Symétrie de la molécule d'eau ses trois modes de vibrations.	33
Figure 16	Variation de dipôle de la molécule d'eau avec les modes de vibrations.	34
Figure 17	Modes de vibration du groupe méthylène.	36
Figure 18	Dérivées première, seconde et quatrième d'une bande infrarouge.	38
Figure 19	A). Somme de deux bandes infrarouges, B) Dérivée seconde de la somme des bandes.	40
Figure 20	Absorption infrarouge de H <sub>2</sub> O et D <sub>2</sub> O.	43
Figure 21A	Spectres infrarouge de la cellulose à 40°C: 1) sans deutération, 2) deutération pendant 2 h, 3) réhydratation pendant 16 h.	46
Figure 21B	Spectres infrarouge de la cellulose à différents stades de carbonisation.	49
Figure 22	Spectre du glucose de la cellobiose et de la cellulose.	58
Figure 23	Spectre infrarouge de la cellulose et de sa dérivée seconde.	60
Figure 24	Spectre infrarouge de la cellulose soumise à la deutération à différentes températures. A) avant deutération; B) à 80°C; C) 110°C; D) à 147°C, E) à 164°C.	66

- Figure 25 Spectre infrarouge de la cellulose soumise à la deutération à différentes températures. A) avant deutération; B) à 200°C; C) à 200°C, dans un contenant de verre; D) à 225°C, dans un contenant de verre. 68
- Figure 26 Spectre infrarouge de la cellulose soumise à la deutération à 183°C. A) avant deutération; B) après 16 h; C) après 41 h; D) après 85 h. 73
- Figure 27 Spectre infrarouge de la cellulose partiellement deutérée soumise à une humidité relative de 58 % pendant 24 h. Cellulose deutérée à 183°C pendant: B) 16 h; C) 41 h; D) 85 h. 75
- Figure 28 Spectre infrarouge de la cellulose partiellement deutérée soumise à une humidité relative de 95 % pendant 24 h. Cellulose deutérée à 183°C pendant: B) 16 h; C) 41 h; D) 85 h. 77
- Figure 29 Spectre infrarouge de la cellulose soumise à la deutération à 170°C à différentes périodes: A) avant deutération; B) pendant 24 h; C) pendant 77 h; D) pendant 144 h. 78
- Figure 30 Spectre infrarouge de la cellulose partiellement deutérée soumise à une humidité relative de 58 % pendant 24 h. Cellulose deu-

- térée à 170°C pendant: B) 24 h; C) 77 h;  
D) 144 h. 80
- Figure 31 Spectre infrarouge de la cellulose partiel-  
lement deutérée soumise à une humidité rela-  
tive de 95 % pendant 24 h. Cellulose deu-  
térée à 170°C pendant: B) 24 h; C) 77 h;  
D) 144 h. 81
- Figure 32 Différence entre la cellulose deutérée à  
170°C pendant 77 h et la cellulose sèche:  
A) cellulose; B) cellulose deutérée; C) dif-  
férence; D) dérivée seconde de la différence. 83
- Figure 33 Différence entre la cellulose deutérée à  
170°C pendant 77 h et la cellulose deutérée  
humide (95 % H.R.): A) Cellulose deutérée  
sèche; B) cellulose deutérée humide; C) diffé-  
rence; D dérivée seconde de la différence. 85
- Figure 34 Maille unitaire de la cellulose avec une  
molécule d'eau molécule d'eau. 90

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Quantités relatives et coûts relatifs d'élimination de l'eau au Fourdrinier, aux presses humides et à la sécherie.	20
Tableau 2	Attribution des bandes infrarouge observée du glucose, de la cellobiose et de la cellulose.	61
Tableau 3	Attribution des bandes infrarouge observées de la cellulose.	63
Tableau 4	Position des bandes infrarouge d'élongation OH et OD dans la cellulose native et celle partiellement deutérée.	86
Tableau 5	Position des bandes d'élongation OH de saccharides et d'eau dans la cellulose.	87

## DÉFINITIONS DE QUELQUES TERMES TECHNIQUES

Absorbance: Logarithme du rapport de l'énergie incidente sur l'énergie transmise par l'échantillon.

Caisse d'arrivée: Partie de la machine à papier qui assure une répartition uniforme de la pâte épurée sur toute la largeur de la toile.

Cylindre sécheur: Cylindre chauffé à la vapeur au moyen duquel la chaleur est transmise au papier par contact dans une sécherie conventionnelle.

Degré de polymérisation: Pour la cellulose, il désigne le nombre d'unités glucosidiques dans chaque molécule de cellulose.

Deutérium: Isotope de l'hydrogène avec un neutron en plus. Sa masse moléculaire est 2. Il entre dans la constitution de l'eau lourde  $D_2O$ .

Grammage: Masse du papier par unité de surface.

Hémicellulose: Polysaccharide constitué d'unités structurales de nature différente de la cellulose ayant des unités d'hexoses et de pentoses.

Humidité relative: Pourcentage de la quantité de vapeur contenue dans l'air par rapport à ce qu'il contiendrait à saturation, dans les mêmes conditions de température.

Hydrophile: Qui a une forte affinité pour l'eau.

Hygroscopique: Qui absorbe l'eau de l'atmosphère.

Oligomère: Polymère ayant un nombre réduit de monomères.

Siccité: Teneur en matière sèches du papier ou du carton. Ex.: une feuille à 92 % de siccité contient 8 % d'eau et 92 % de fibres.

Table de formation: Matériel composé d'une toile sans fin dont la partie supérieure constitue une surface plane sur laquelle la feuille se forme par égouttage.

Transmittance: Rapport de l'énergie transmise par l'échantillon sur l'énergie incidente.

## LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

<u>Abréviations</u> <u>et symboles</u>	<u>Définition</u>
asym.	asymétrique
bal.	balancement
cyc.	cycle
déf.	déformation
ét.	étirement
h	heure
prim.	primaire
sec.	secondaire
sym.	symétrique
$\nu$	fréquence (Hz = s <sup>-1</sup> )
$\bar{\nu}$	nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
$\lambda$	longueur d'onde (um, nm)



## CHAPITRE 1: INTRODUCTION

Le séchage du papier est un procédé complexe qui implique un transfert simultané de masse et de chaleur par des phénomènes de conduction, de convection et de rayonnement. L'énergie calorifique doit être transférée d'une source extérieure jusqu'à l'eau retenue dans la structure poreuse des fibres résultant de l'entrecroisement des fibres.

Le transfert de chaleur par conduction, propre aux sécheries multi-cylindriques, se fait plus difficilement au fur et à mesure que la feuille approche un taux de siccité élevé. Aussi les cylindres chauffés à la vapeur présentent des contraintes relatives à la qualité du séchage ainsi qu'au contrôle du profil d'humidité. Le transfert de chaleur par convection se fait par l'intermédiaire d'un fluide. Ainsi, de l'air chaud est dirigé sur la feuille humide (convection forcée) ou à travers celle-ci (convection interne).

L'industrie papetière s'intéresse de plus en plus au séchage par rayonnement. Dans ce procédé, l'effort de chaleur se fait par rayonnement infrarouge. Les paramètres les plus importants sont la température de l'émetteur et le pouvoir absorbant du récepteur, c'est-à-dire du papier humide. Ce type de chauffage atteint spécifiquement les molécules d'eau dans le centre de la feuille sans altérer les fibres qui la composent. Cependant

le chauffage infrarouge utilise une gamme de fréquences très large. L'eau absorbe également à différentes fréquences. Il devient donc nécessaire d'étudier les fréquences qui appartiennent à l'eau de structure, l'eau liée, l'eau faiblement liée ou l'eau libre. Par exemple, il importe de bien connaître les fréquences de l'eau libre qui est un type d'eau n'ayant pas de lien avec la structure des fibres et qu'il faut évaporer.

En pratique il est difficile d'étudier, dans le domaine de l'infrarouge, les différents types d'eau sans tenir compte de la structure de la cellulose qui est la composante majeure de la feuille. En fait tous les groupements hydroxyles (OH) de la cellulose, ainsi que l'eau de structure, l'eau liée et partiellement liée, et l'eau libre absorbent tous en infrarouge dans la même région spectrale pour produire une bande d'absorption, large et étalée, appelée massif d'absorption sur un spectre infrarouge. C'est pourquoi il est difficile d'étudier ces différents types d'eau.

Dans la littérature nous n'avons pas trouvé de travaux en spectroscopie infrarouge qui traitent de la cellulose humide afin de caractériser les différents types d'eau. La problématique consiste donc à étudier les composantes du massifs d'absorption dues aux groupements hydroxyles de l'eau, sans qu'interfèrent les autres groupements hydroxyles faisant partie de

la structure de la cellulose.

L'objectif est de mettre au point un outil analytique qui permettra d'identifier la nature de l'eau emmagasinée dans la cellulose humide. Pour ce faire nous allons utiliser la spectroscopie infrarouge qui est sensible aux vibrations OH des molécules.

La première étape consistera à remplacer les groupements OH de la cellulose sèche par des groupement OD provenant de l'eau lourde: c'est la deutération. En infrarouge les groupements OD absorbent à des fréquences différentes des groupements OH. Ceci nous permettra de libérer le massif d'absorption OH sur un spectre infrarouge afin de mieux observer les OH de l'eau.

Il est possible de transformer certains groupements OH de la cellulose en groupements OD par l'addition d'eau lourde ( $D_2O$ ). Des études ont été réalisées en ce sens en effectuant la deutération de la cellophane ou de minces films de cellulose. Les travaux poursuivies par Wahba (1-3) montrent une diminution significative du massif d'absorption avec une réversibilité partielle due à la réhydratation.

La réhydratation sera la deuxième étape de notre étude. Si nous parvenions à échanger suffisamment de groupes OH par des groupes OD, nous pourrions examiner le changement du massif

d'absorption par ajout d'humidité dans le système. La réhydratation se fera avec des sels qui maintiennent une humidité relative constante. L'influence de la température sera étudiée précisément. Il sera alors possible de réaliser la séparation des bandes de l'eau libre et celles de l'eau liée.

Le papier est constitué principalement de cellulose et de plusieurs autres substances qui peuvent interférer avec l'eau lourde comme les restes de lignine dont certains groupements OH sont susceptibles d'être remplacés par des groupements OD. Le papier contient aussi des restes d'hémicellulose et d'additifs. L'objet de notre étude portera sur la cellulose microcristalline, dont la structure est connue, afin de limiter le nombre de paramètres variables. Ceci permettra de mieux connaître les groupements OH de la cellulose qui seront échangés par des groupements OD.

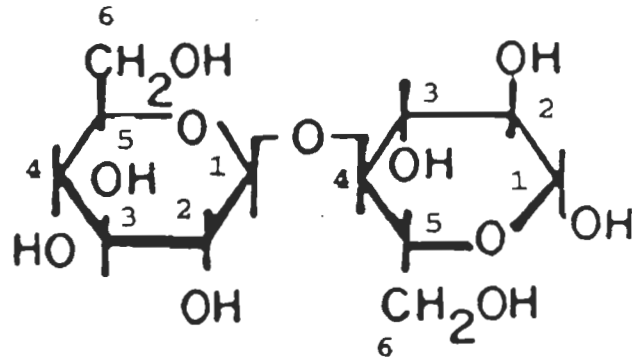
## CHAPITRE II: SÉCHAGE INFRAROUGE

### 2.1. Structure de la cellulose

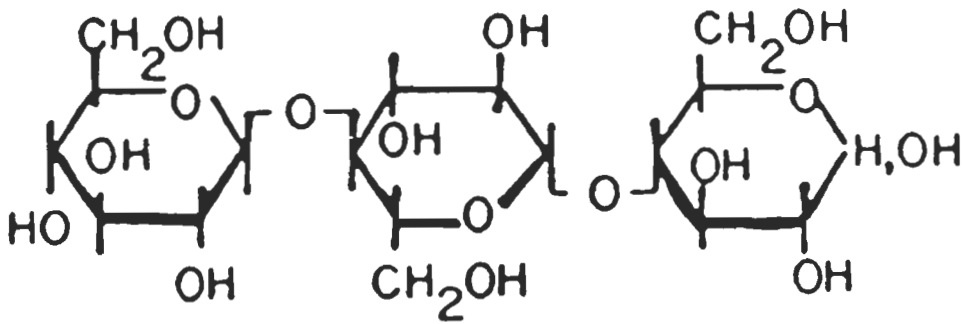
#### 2.1.1. La chaîne

En 1838 la cellulose est identifiée et isolée pour la première fois par Anselme Payen (4). Il conclut que l'amidon et la cellulose sont des substances semblables parce qu'ils s'hydrolysent en D-glucose. Des études d'acétylation (5) et de nitration (6, 7) indiquèrent que la cellulose possède trois groupements hydroxyles libres sur chaque monomère qui compose la cellulose. Au début de ce siècle Willstatter et Zechmeister (8) établirent la formule empirique précise de la cellulose:  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Des travaux subséquents permirent de localiser les groupements hydroxyles en position 2, 3, 6 de la molécule de glucose en effectuant la méthylation puis une hydratation (9, 10). Un problème important était la connaissance du type de liaison unissant les unités glucosidiques, le lien  $\alpha$  ou  $\beta$ . La réponse à cette interrogation vint des travaux sur l'hydrolyse acide partielle de la cellulose (11, 12). Cette méthode convertit la cellulose en une série d'oligomères dont la cellobiose et la cellotriose (figure 1). Les études de structures moléculaires de la cellobiose et de la cellotriose indiquèrent que c'est le lien  $\beta$ 1-4, ou lien trans, qui unit les molécules de glucoses en cellulose, et le lien  $\alpha$ 1-4 qui unit les molécules de glu-



*CELLOBIOSE*



*CELLOTRIOSE*

Figure 1. Cellobiose et cellotriose (13).

coses en amidon. La présence de la liaison  $\beta$ 1-4 confère à la chaîne de cellulose (figure 2) une forme linéaire.

En résumé le motif de base de la cellulose est un dimère du glucose dont les unités monomériques sont inversés de  $180^\circ$ . Familièrement ce dimère est appelé cellobiose. Ce dimère est répété un grand nombre de fois pour donner le polymère qui est appelé cellulose (13).

#### **2.1.2. La liaison hydrogène**

Dans un groupement hydroxyle OH, il existe une liaison covalente entre l'oxygène et l'hydrogène. Dans un tel groupe, l'oxygène attire les électrons et l'hydrogène devient partiellement chargé positivement. Un dipôle est ainsi créé (14). L'hydrogène de ce groupement est attiré par l'oxygène d'un autre groupement O-H. La force d'attraction purement électrostatique entre les deux groupements, est suffisante pour former une liaison stable, qui est habituellement représentée par la forme O-H---O-H. C'est la liaison hydrogène (14, 15, 16).

La chaîne de cellulose contient trois groupements OH par unité glucosidique. Ces groupements OH forment des liaisons hydrogène intramoléculaires entre les unités de cellulose et intermoléculaires entre les chaînes de cellulose pour former les microfibrilles de cellulose. L'eau qui est constituée de deux groupements OH pourrait également former des liaisons hydro-

*CHAINE DE CELLULOSE*

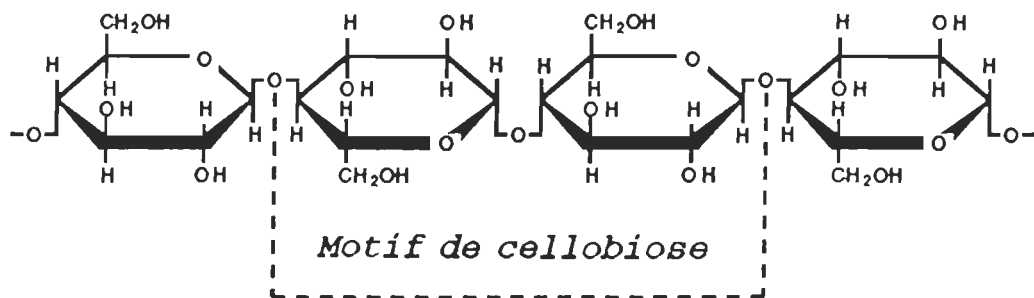


Figure 2. Chaîne de cellulose (13).



gène avec les groupes hydroxyles de la cellulose.

Le haut degré de polarité lié à la géométrie linéaire des chaînes de celluloses permet à celles-ci de s'entasser très près les unes des autres et former des structures compactes et très ordonnées. Il en résulte une grande stabilité physique et chimique. Ce sont les liaisons hydrogène entre les fibres qui empêchent la dissolution de la cellulose dans l'eau (13). C'est d'ailleurs sur ces mêmes types de liaisons hydrogène, entre les fibres et l'eau, que repose toute la cohésion de la feuille. Ces liaisons se développent pendant la fabrication de la feuille, depuis la caisse d'arrivée jusqu'au dernier cylindre sécheur, au fur et à mesure que le pourcentage d'eau diminue dans la feuille.

### **2.1.3. La maille**

Entre 1955 et 1960 la spectroscopie infrarouge a été utilisée par Tsuboi (17), par Marrinan et Mann (18, 19), et par Liang et Marchessault (20-22) afin d'établir la structure de la cellulose. La spectroscopie infrarouge est sensible aux groupements hydroxyles et permet de localiser les liaisons hydrogène. Cette méthode est cependant limitée et ne peut donner la structure cristalline de la cellulose.

Au début des années 1970, la méthode de diffraction des rayons-X a permis de déterminer la structure de la cellulose.

Les travaux de Gardner et Blackwell (23), Kolpak et Blackwell (24, 25), Sarko et Mugli (26), Stipanovick et Sarko (27) et ceux de French (28) sont les plus importants dans ce domaine.

La figure 3 montre une maille de cellulose. Les distances séparant chaque motif de cellobiose proviennent des résultats obtenus par rayons-X (23, 28). La maille est monoclinique avec un angle de  $84^\circ$  à la base. Dans cette maille toutes les chaînes sont parallèles. Cette figure n'est pas tout à fait réaliste par rapport à la distance réelle séparant les diverses chaînes cellulosiques et à la dimension des monomères. La figure 4 a été obtenue avec un programme de modélisation moléculaire et donne un modèle plus réaliste de la structure (Laboratoire de spectroscopie moléculaire, Université du Québec à Trois-Rivières). Dans le haut de la figure 4 nous présentons le modèle avec les rayons covalents. Dans le bas de la figure nous présentons uniquement le squelette de la maille.

Les différentes chaînes qui constituent l'édifice cristallin de la cellulose, sont liées par des liaisons hydrogène intra- et inter-chaînes. Les liaisons hydrogène intra-chaînes sont montrées à la figure 5. Kennedy *et al.* (29) indiquent qu'il y aurait deux liens hydrogène à l'intérieur de chaque chaîne (figure 5). Un premier lien relie l'oxygène attaché à C6 d'un premier glucose à l'hydrogène du groupement hydroxyle du carbone 2 (C2) du glucose adjacent. Le second lien relie le grou-

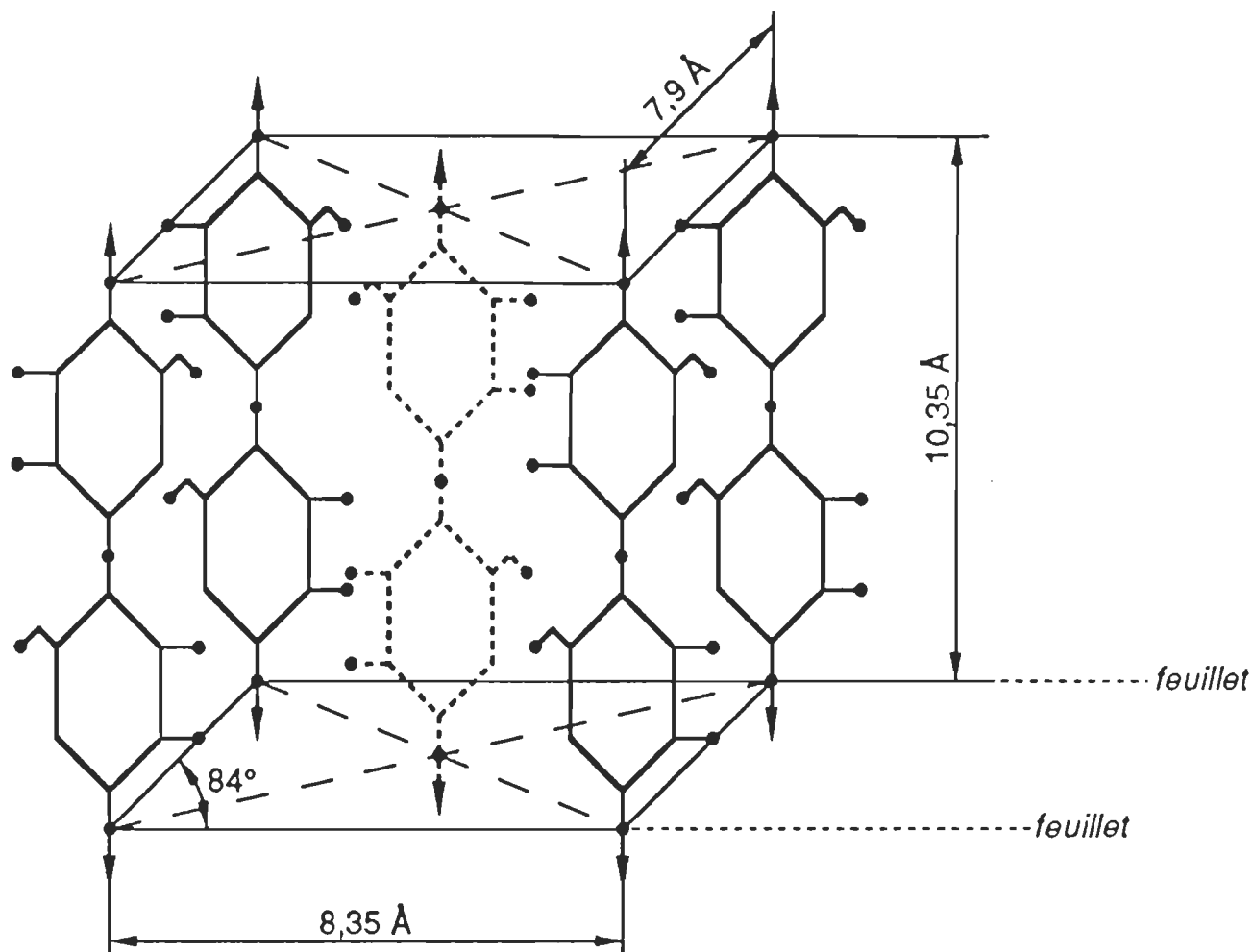


Figure 3. Maille cristalline de la cellulose. (23, 28)

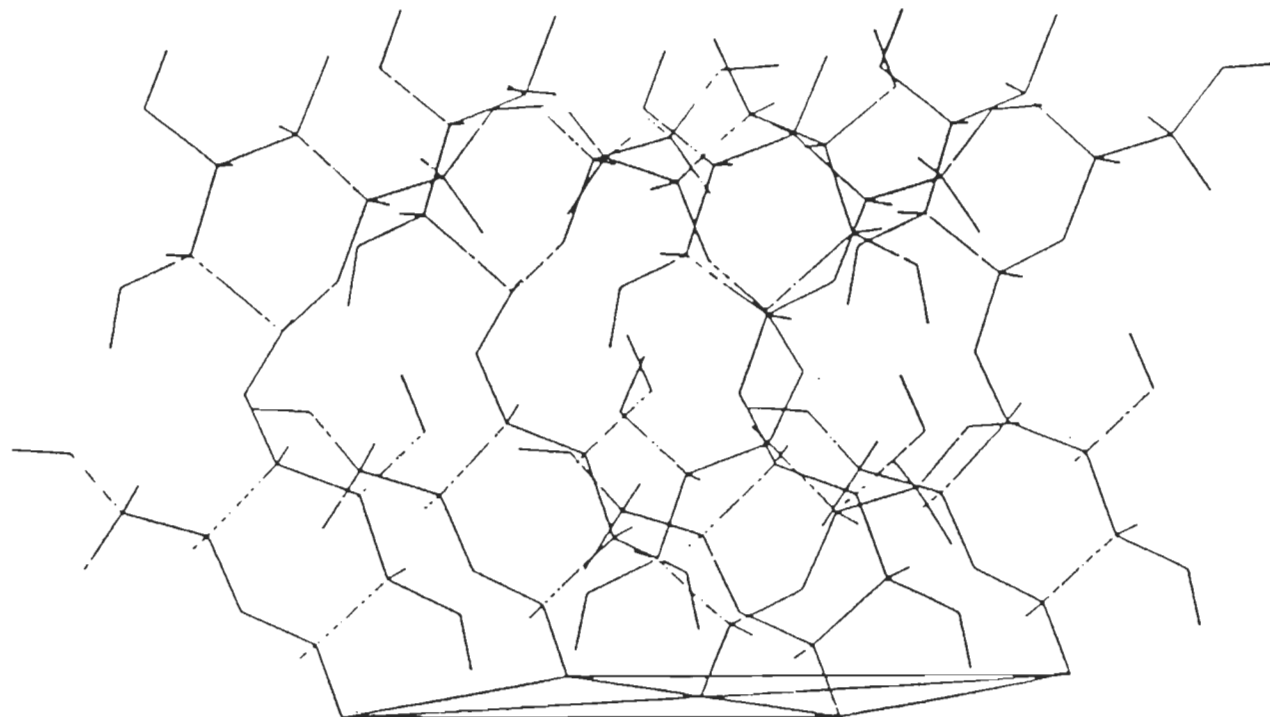
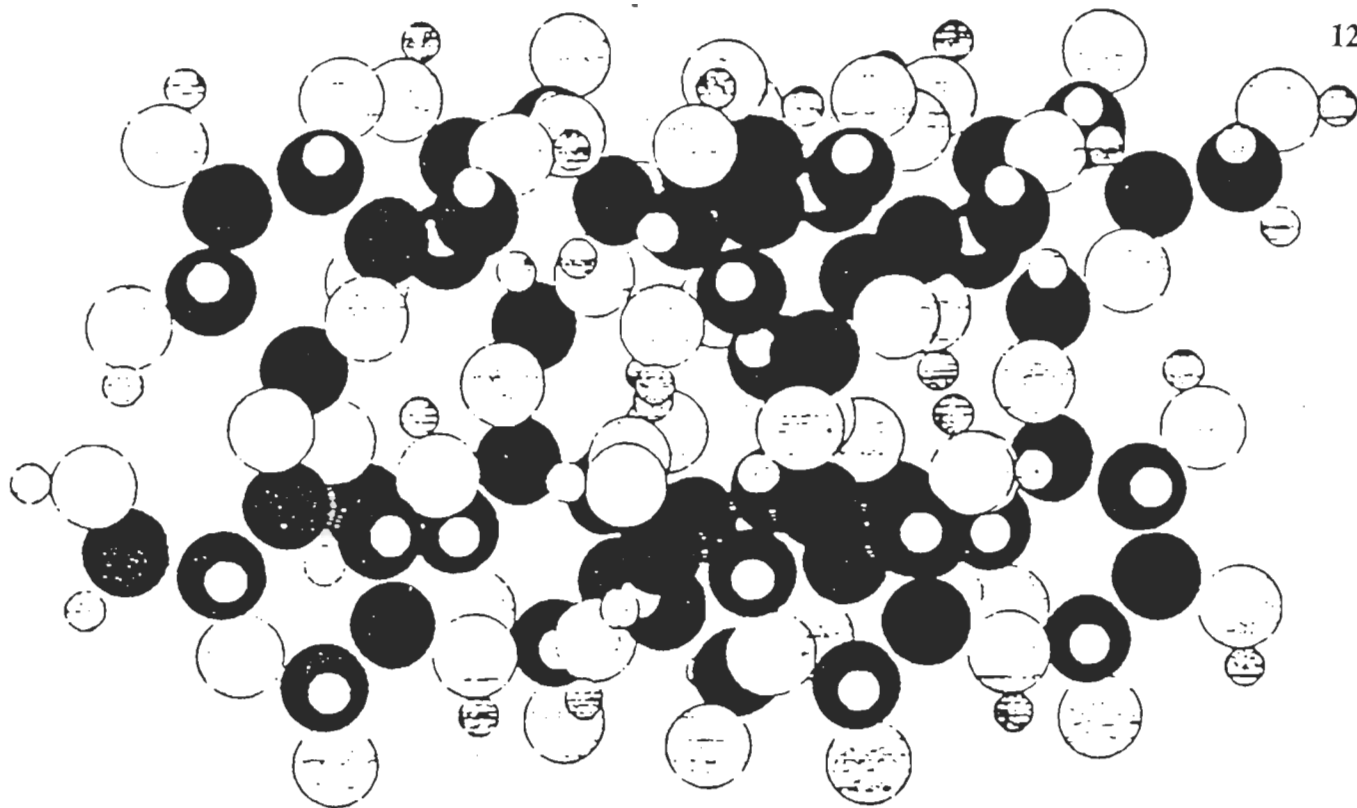


Figure 4. Maille cristalline de la cellulose en tenant compte de la distance réelle entre les chaînes et les nuages électroniques. (Laboratoire de spectroscopie moléculaire, UQTR).

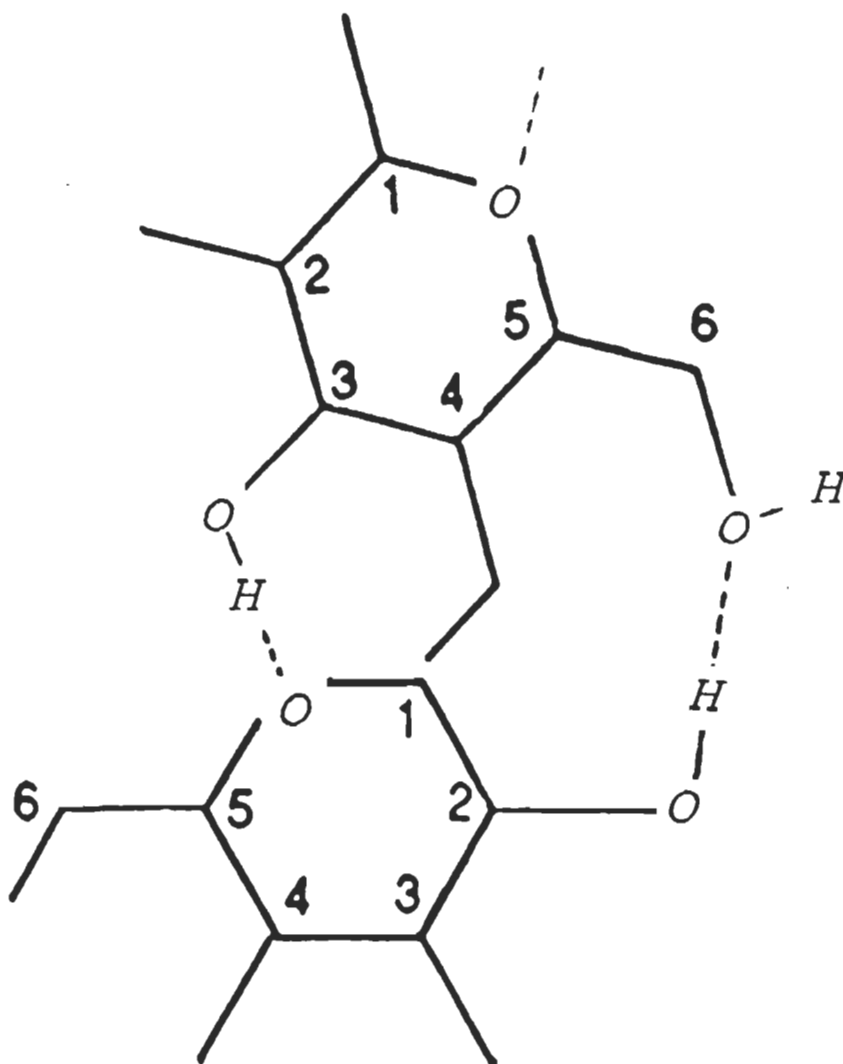


Figure 5. Les deux liaisons hydrogène intramoléculaires à l'intérieur d'un motif de cellobiose (29).

pement hydroxyle de carbone 3 (C3) et l'oxygène du cycle pyranose (30). Sjostrom (31) indique que cette configuration, qui est la forme de plus basse énergie, est responsable de la structure en hélice d'ordre 2, c'est-à-dire que chaque monomère de glucose est inversé de  $180^\circ$ , selon la ligne de base de la chaîne.

Les liaisons intermoléculaires sont montrées sur la figure 6. Gardner et Blackwell (23), indiquent que les chaînes moléculaires, formant le plan avant de la figure 3, sont attachées par un seul type de liaisons (figure 6). Le lien relie l'oxygène attaché à C3 d'une chaîne à l'hydrogène du groupement OH qui est relié à C6 de la chaîne voisine.

Il n'existerait aucun groupement hydroxyle libre dans la cellulose. Ceci veut dire que tous les groupements OH sont rattachés à d'autres groupements OH par des liaisons hydrogène. Aussi il n'existerait pas d'autres ponts hydrogène entre les différentes couches moléculaires (23) autre que celles du plan a-c. Des les autres cas ce sont seulement des forces normales d'attraction de type van der Waals (29).

La cellulose présente une structure presque entièrement cristalline. Elle présente à certains endroits des régions moins ordonnées. Les zones ordonnées sont les régions où les chaînes cellulosiques conservent un parallélisme quasi parfait et pos-

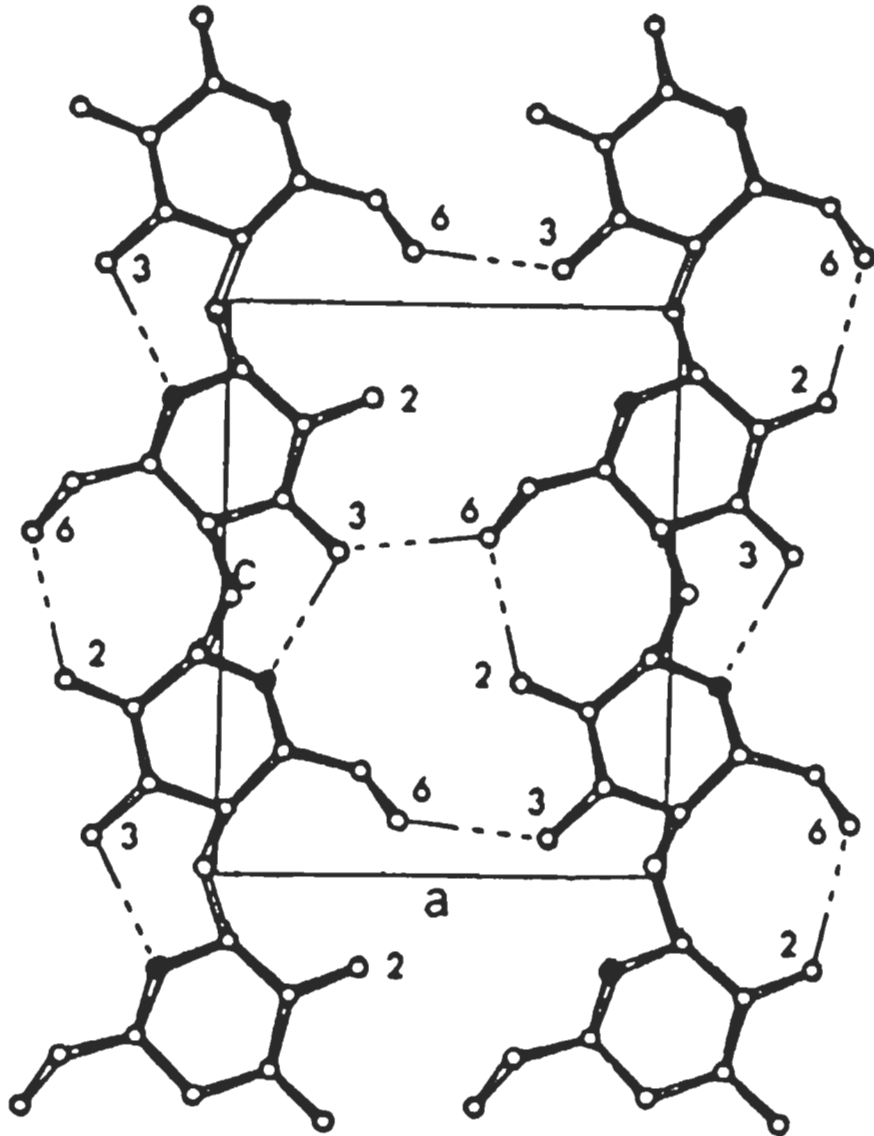


Figure 6. Plan montrant la liaison intermoléculaire de la cellulose (23, 30).

sèdent un caractère cristallin. Les régions désordonnées ont une certaine structure mais sont moins parallèles et on les dit "amorphes".

Kremer et Tabb (32) avancent qu'il n'existe pas vraiment de régions amorphes, mais seulement des zones possédant des imperfections. De plus ces auteurs mentionnent que ces régions imparfaites seraient plutôt des dislocations de fin de chaîne et des irrégularités. Par exemple des liaisons entre les carbones 1 et 6 plutôt qu'entre les carbones 1 et 4 (33). De telles irrégularités seraient dûes à des dommages mécaniques durant le raffinage de la pâte. Cette étape réduit la cristallinité de la cellulose tout en libérant des hydroxyles ce qui augmente l'hydrophilicité du milieu.

La quantité de régions cristallines par rapport à la quantité de régions amorphes a un effet sur les propriétés physiques et chimiques de la cellulose (33, 34). Les parties amorphes de la cellulose étant plus accessibles, se gonflent et se déforment par l'introduction de molécules de solvants ou de réactifs. Les zones cristallines, étant plus ordonnées, sont plus stables et résistent mieux à la pénétration des solvants ou des réactifs (13). La force de cohésion de la cellulose est liée à son caractère cristallin et celle de sa réactivité à son caractère amorphe. A cet égard, la cellulose micro-cristalline possède un plus grand caractère cristallin que celui de la



cellulose extraite du bois.

#### **2.1.4. Les différents types d'eau de la cellulose**

Lorsque la pâte se dépose sur la table de formation, l'eau libre s'enlève facilement. Il n'y a pas de liaisons hydrogènes interfibrilles dans le matelas fibreux parce que la proportion d'eau à ce stade est trop grande. Les liaisons hydrogène ne s'établissent que dans la section des presses, soit lorsque la feuille a atteint environ 30 % de siccité. Cette siccité augmente considérablement à l'entrée de la feuille en sécherie (34).

Kremer et Tabb (32) propose que dans la cellulose c'est dans le plan a-c (figure 6) où il y a rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires pour créer des zones accessibles. La figure 7 montre comment les trois types d'eau (eau libre, eau liée et eau de structure) sont situés dans une dislocation cristalline. Les molécules d'eau # 3 et # 4, près de la zone de dislocation, sont plus fortement liées et constituent l'eau de structure. Les molécules d'eau # 5 et 6, situées aux endroits plus éloignés de la zone de dislocation, constituent l'eau faiblement liée. Les molécules d'eau # 7 sont les molécules d'eau libre.

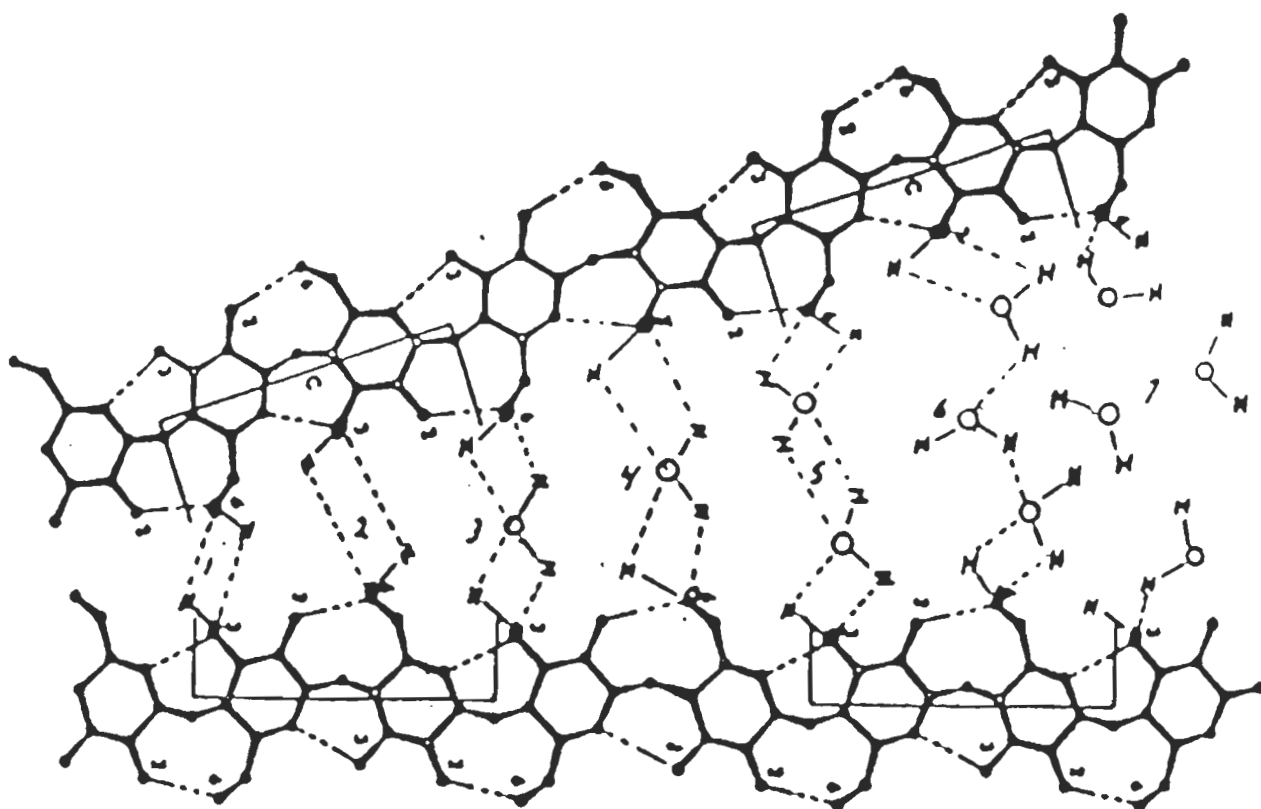


Figure 7. Plan montrant l'adsorption des molécules d'eau dans une dislocation cristalline (32). 3 et 4, molécules d'eau de structure; 5 et 6, molécules d'eau faiblement liées; 7, molécule d'eau libre.

## 2.2 Le séchage conventionnel

La préparation des pâtes et le raffinage ont pour but de séparer dans un milieu aqueux les différentes fibres végétales. Par ailleurs, la fabrication du papier consiste, au moyen d'énergie mécanique et thermique, à rapprocher les fibres fibrillées et à les mettre en contact par une élimination progressive de l'eau (34). L'élimination de l'eau et la formation du matelas fibreux s'effectuent simultanément sur une machine à papier. Pour éliminer l'excédent d'eau à la sortie des presses, il faut recourir au coûteux procédé d'évaporation. Le tableau 1 (35) montre les quantités d'eaux éliminées et les coûts relatifs impliqués aux différentes étapes du séchage du papier: 1) à la table de formation; 2) à la section des presses et 3) à la sécherie.

Le séchage du papier est un procédé complexe qui implique un transfert simultané de masse et de chaleur par des phénomènes de conduction, de convection et de rayonnement. Traditionnellement, ce procédé fait appel à des cylindres sécheurs chauffés à la vapeur. La chaleur produite par la vapeur condensée à l'intérieur des cylindres est acheminée vers le tissu fibreux à travers une série de résistances thermiques (36): le film de condensat, la paroi métallique du cylindre, l'eau dans la structure de la feuille, l'encrassement de la surface extérieure du cylindre et du film d'air (figure 8). Le transfert de chaleur se fait de plus en plus difficilement au fur et à

Tableau 1. Quantités relatives et coûts relatifs d'élimination de l'eau aux différentes étapes du séchage du papier (35).

Localisation sur la machine à papier	Table de formation Fourdrinier	Presses	Sécherie
% Eau enlevée	98,39	1,03	0,58
% des coûts de séchage	0,11	4,76	95,13

mesure que la feuille de papier s'assèche, surtout à partir de 85 % de siccité (37). Sur la figure 9, la partie de la courbe CE montre que l'eau est plus difficile à enlever en fin de sécherie à cause de la décroissance du taux de séchage (36). Les molécules d'eau qui restent forment des liaisons plus fortes avec les fibres occasionnant une résistance supplémentaire à l'échange de chaleur.

Les cylindres chauffés à la vapeur présentent en fin de sécherie des obstacles à une bonne qualité du séchage et au contrôle du profil d'humidité (38). Il est possible d'accroître la capacité globale du séchage en augmentant la surface de contact avec le papier. Ceci est possible par l'augmentation du nombre de cylindres. Cette méthode entraîne des coûts supplémentaires: 1) achat d'équipement; 2) espace supplémentaire et 3) augmentation des coûts d'exploitation.

Depuis plusieurs années, les techniques de séchage par rayonnement infrarouge font une percée significative dans l'industrie des pâtes et papiers. Cette percée est liée à la volonté d'accroître la productivité des machines et à améliorer la qualité des produits. Bien qu'il est impossible présentement de remplacer les systèmes de séchage conventionnel par des systèmes infrarouges, l'ajout de systèmes d'appoint infrarouge permettraient quelques avantages: mise en marche des machines, régulation du profil sens travers, séchage des papiers couchés

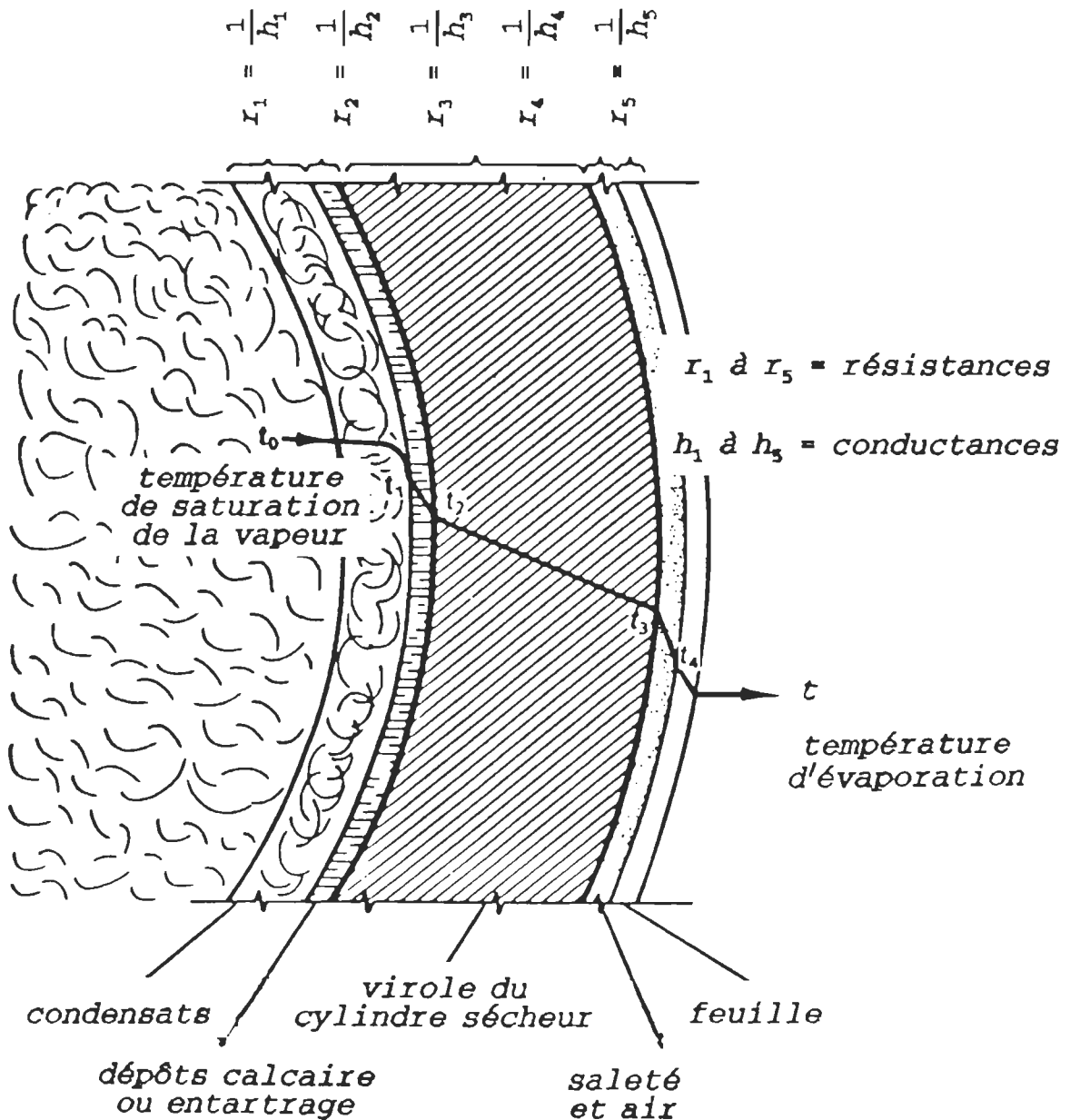


Figure 8. Principales résistances au transfert de chaleur par conduction dans un cylindre sécheur (36).

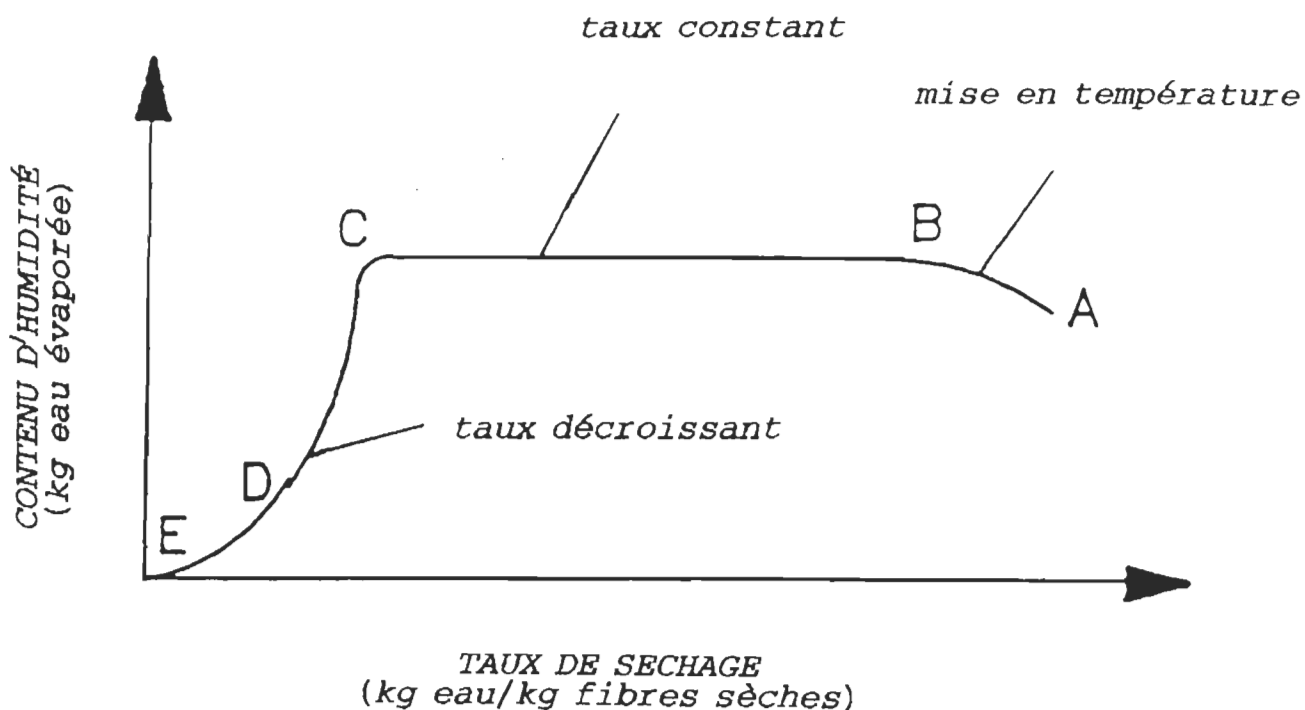


Figure 9. Variation du taux de séchage en fonction de la variation de l'humidité de la feuille (36).

Zone AB: courte phase où s'établit un équilibre entre la chaleur fournie par la vapeur et la chaleur absorbée par la feuille.

Zone BC: taux constant d'évaporation. Le taux d'évaporation est déterminé par l'équilibre entre la chaleur transmise par la feuille et l'absorption de la vapeur par l'air.

Zone CE: zone décroissant d'évaporation. Le taux d'évaporation diminue rapidement car les liaisons hydrogène deviennent de plus en plus fortes. Le taux d'évaporation décroît en fonction de la finesse des pores qui contiennent encore de l'eau.

après enduction (39). Selon l'étude bibliographique de Bari-beault et Valade le principal avantage des rayonnements infrarouges serait de chauffer spécifiquement les molécules d'eau dans le matériel fibreux. Ainsi les zones les plus humides absorbent plus d'énergie que les zones sèches et laissent les fibres intactes (35).

### **2.3. SÉCHAGE PAR INFRAROUGE**

#### **2.3.1. Rayonnement infrarouge**

Tout corps à une température donnée émet un rayonnement électromagnétique. Plus la température est élevée plus la longueur d'onde du maximum de la radiation sera courte. La puissance de radiation d'un objet en équilibre thermodynamique dépend de la température, de l'objet et de la longueur d'onde de la radiation. En perçant un minuscule trou dans une cavité isothermique, il est possible de simuler un corps noir (35). Un corps noir (figure 10) est un objet en parfait équilibre thermodynamique. Celui-ci absorbe toute l'énergie de la radiation incidente après plusieurs réflexions sur la paroi interne (40). Lorsque le corps noir est chauffé, il émet de la radiation électromagnétique dont la longueur d'onde dépend de la température. Lorsque la température est suffisamment élevée la radiation peut se situer dans le visible. L'équation de Stefan-Boltzmann donne la densité d'énergie totale irradiée par un corps noir (41).



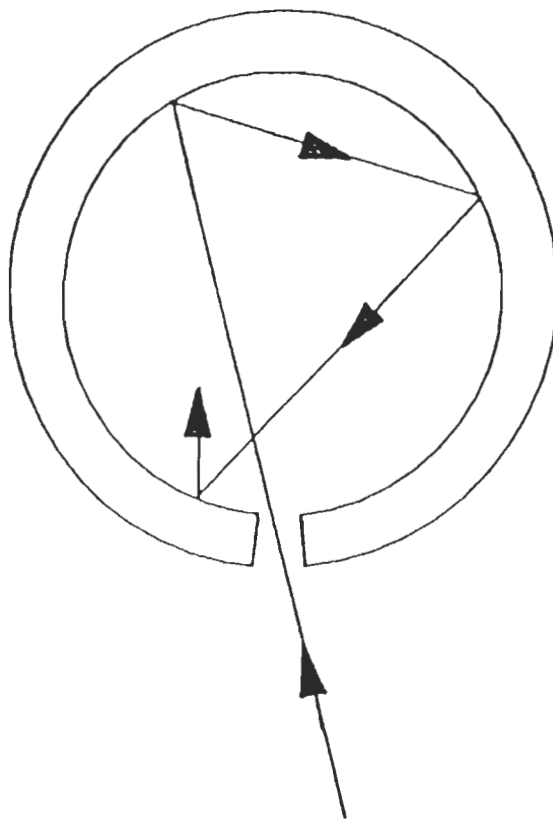


Figure 10. Radiation qui passe dans une cavité: approximation d'un corps noir (35).

$$q^e \cdot b = \alpha \cdot T^4$$

$q^e \cdot b$  : énergie totale émise par un corps noir par  
unité de surface et de temps ( $J \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )

$T$  : température absolue du corps (K)

$\alpha$  : constante de Stefan-Boltzmann,

$$56,69 \text{ nW m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

La loi de distribution de Plank fournit le flux énergétique dans un intervalle de longueur d'onde.

$$q^e b = \frac{2 \pi c^2 h}{\lambda^5} \times \frac{1}{e^{ch/kT} - 1}$$

$c$  : vitesse de la lumière

$h$  : constante de Planck

$\lambda$  : longueur d'onde

$k$  : constante de Boltzman

En intégrant cette équation sur toute la gamme des longueurs d'onde, nous retrouvons la loi de Stefan-Boltzmann. En prenant la dérivée par rapport à la longueur d'onde et en l'égalant à zéro, nous pouvons déterminer la valeur pour laquelle la distribution de Planck montre un maxima. Ce résultat est appelé la loi de Wien:

$$\frac{d}{d\lambda} [q^e \cdot b (\lambda, T)] = 0$$

La figure 11 montre le spectre de rayonnement d'un corps noir à l'équilibre donné par la loi de distribution de Planck à différentes températures (35, 42). Le maximum de la courbe se déplace vers les courtes longueurs d'onde (grand nombre d'ondes) avec l'augmentation de la température.

Les sources de rayonnement infrarouge utilisées pour le séchage du papier se comportent sensiblement comme un corps noir. La région de l'infrarouge couvre un espace restreint du spectre électromagnétique tel qu'illustré à la figure 12 (35). Le transfert de chaleur par radiation dépend de plusieurs facteurs: 1) la température; 2) la nature de la surface émettrice; 3) l'absorptivité du papier et 4) celle de l'eau.

### 2.3.2. Massif d'absorption OH

Le spectre de l'eau liquide est donné sur la figure 13 (43). L'eau liquide a une bande d'absorption intense vers  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande absorbe la plus grande partie de la radiation d'un corps noir qui serait chauffé à environ 1000 K.

Les fibres de papier et de cellulose ont également une bande d'absorption vers  $3300 \text{ cm}^{-1}$  qui est due aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles de sa structure (figure 14). Cette bande, intense et étalée, appelé massif d'absorption, se situent entre  $3000$  et  $3600 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.3$  et  $2.8 \mu\text{m}$ ). Ce massif d'absorption contient un grand nombre de composantes qui sont

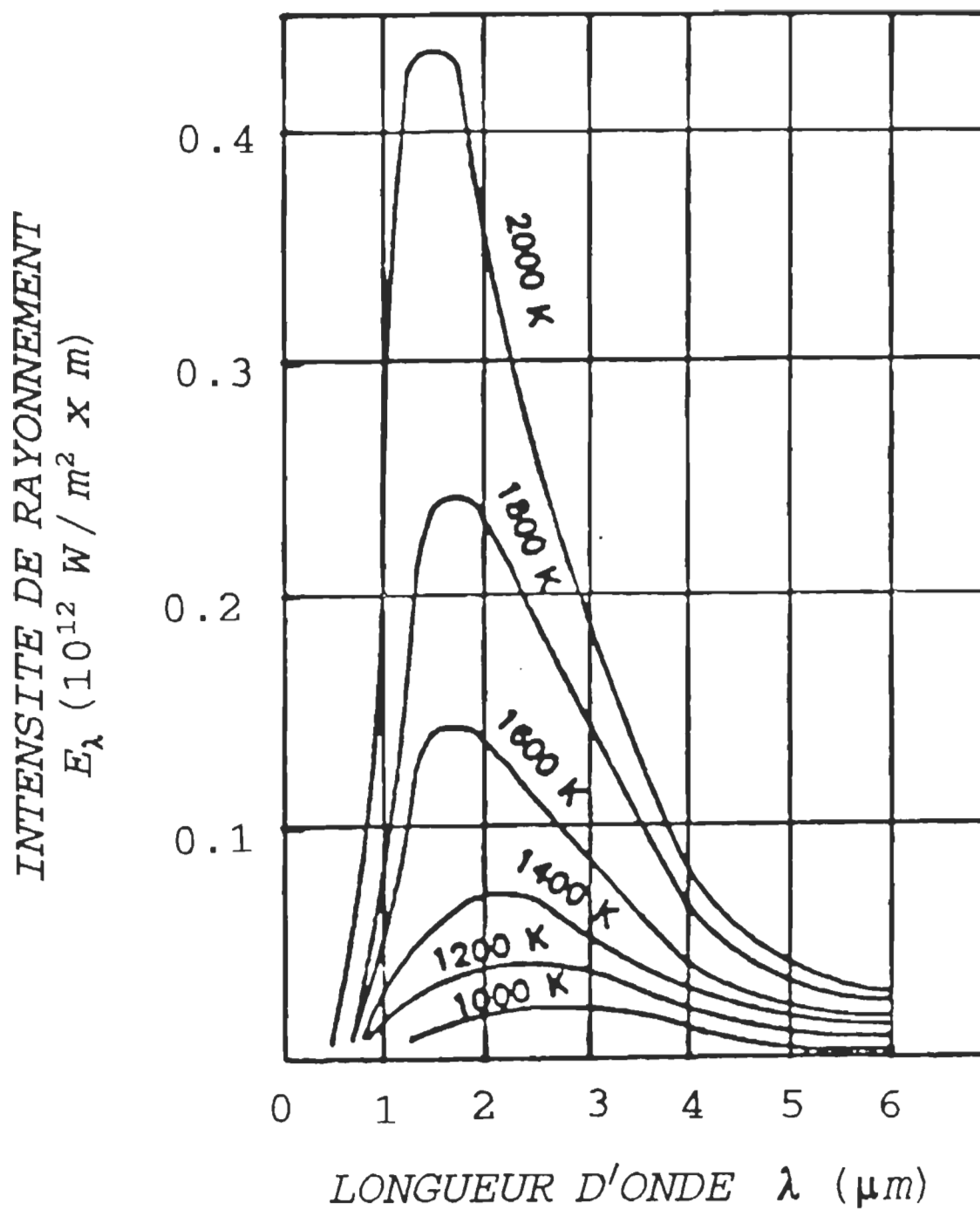
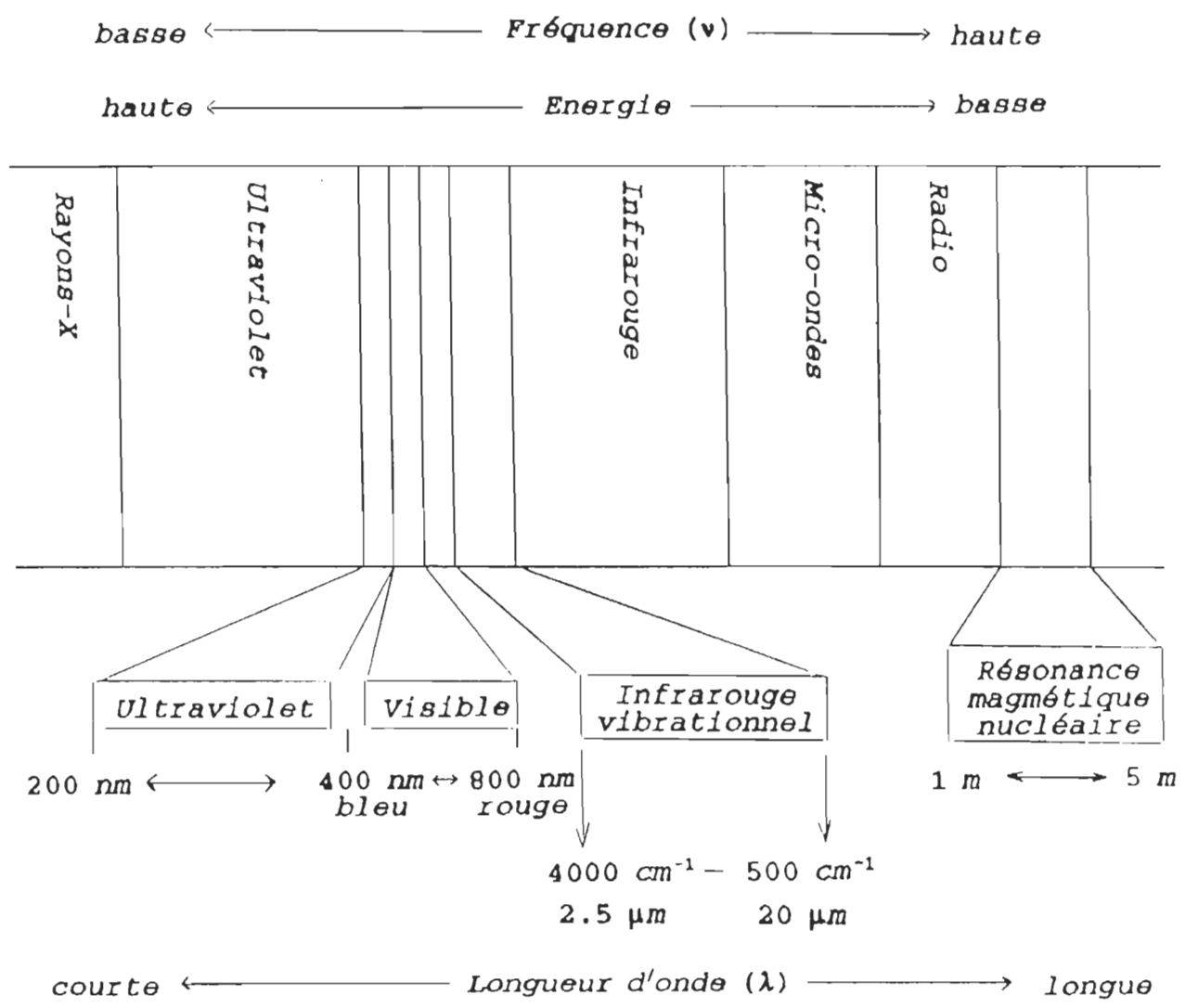


Figure 11: Rayonnement à l'équilibre tel que donné par la loi de distribution de Planck à différentes températures (35).

Figure 12. Régions du spectre électromagnétique (35)



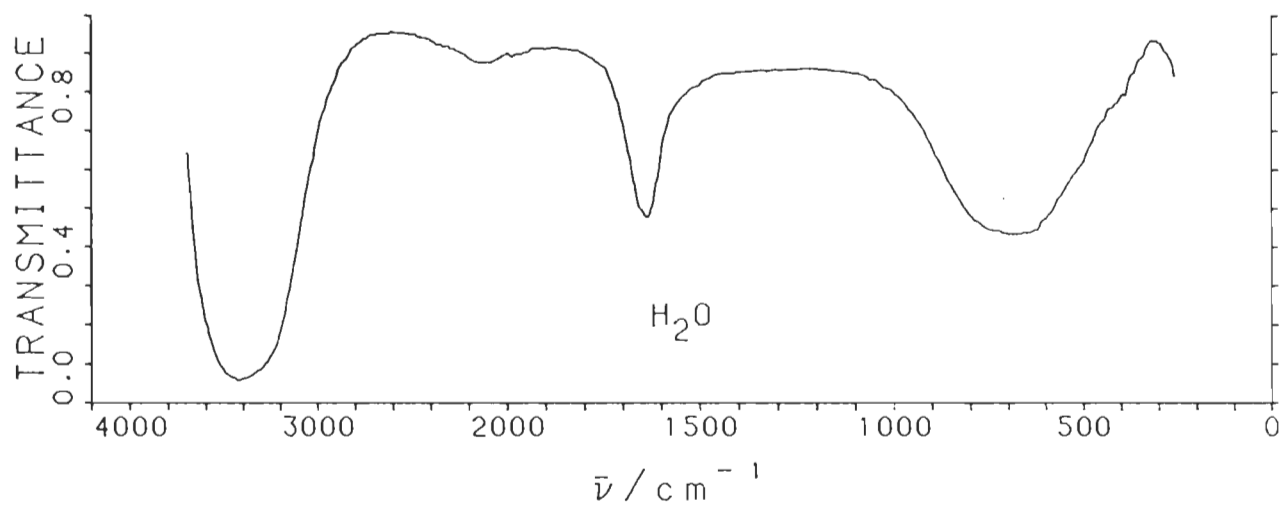


Figure 13. Absorption infrarouge de l'eau liquide (43).

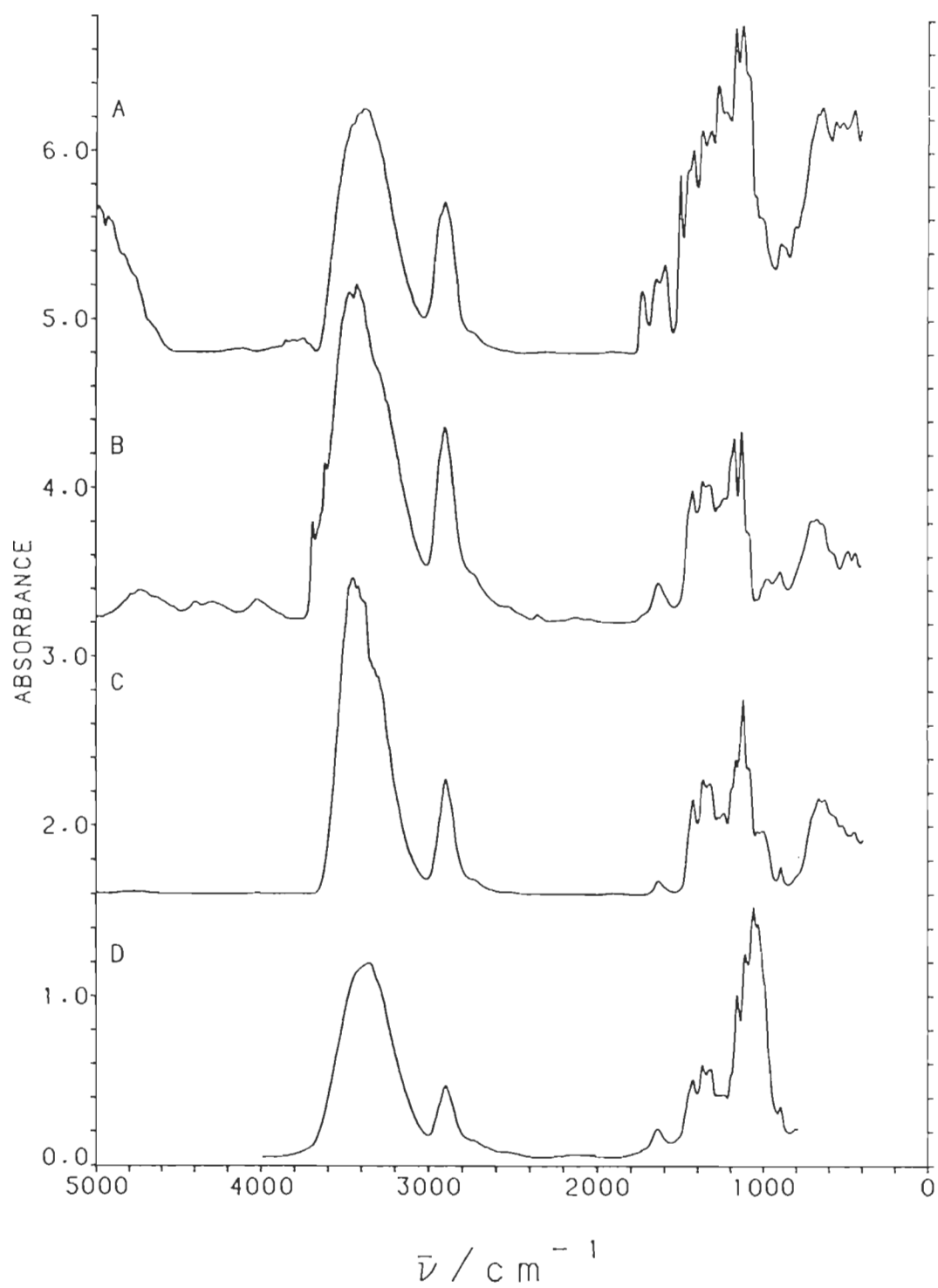


Figure 14. Spectre infrarouge par réflectance diffuse (43). A, papier journal; B, papier jaune de cahier; C, papier de toilette; D,  $\alpha$ -cellulose.

dues aux différents groupes OH de la cellulose. Si le papier ou la cellulose est humide, alors les bandes OH de l'eau s'ajouteraient à celles de la cellulose.

Par deutération de la cellulose nous voulons déplacer vers les basses fréquences les bandes OH de la cellulose afin de libérer la région de  $3300\text{ cm}^{-1}$  de telle sorte que nous puissions obtenir les bandes OH de l'eau ce qui permettrait de caractériser cette dernière.

## **2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge**

### **2.4.1. Modes de vibrations**

Les molécules vibrent de différentes façons. Ces vibrations qui absorbent la radiation située dans l'infrarouge sont mises en évidence sur un spectre. La figure 15 (44) montre les différents modes de vibration d'une molécule d'eau. Cette molécule a un axe principal d'ordre 2 (figure 15 en haut) et possède trois vibrations (figure 15 en bas):  $\nu_1$ , l'étirement symétrique;  $\nu_2$ , la déformation symétrique et  $\nu_3$ , l'étirement antisymétrique. Pour qu'un mode soit actif en infrarouge il faut que la vibration produise une variation du moment dipolaire. Le dipôle est soit parallèle à l'axe de symétrie ou perpendiculaire à l'axe de symétrie. La figure 16 (44) montre les changements de dipôles de la molécule d'eau selon les modes de vibrations.



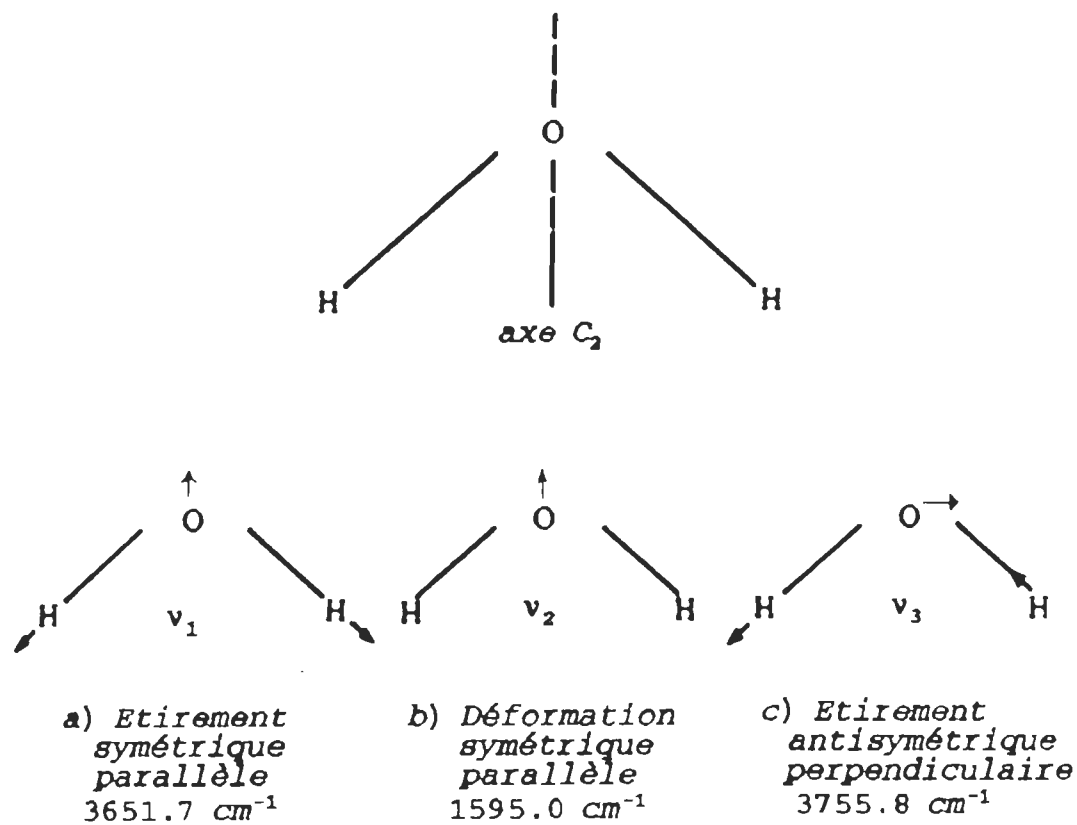


Figure 15. La symétrie de la molécule d'eau et ses trois modes de vibration: a) étirement symétrique; b) déformation symétrique; c) étirement antisymétrique (43).

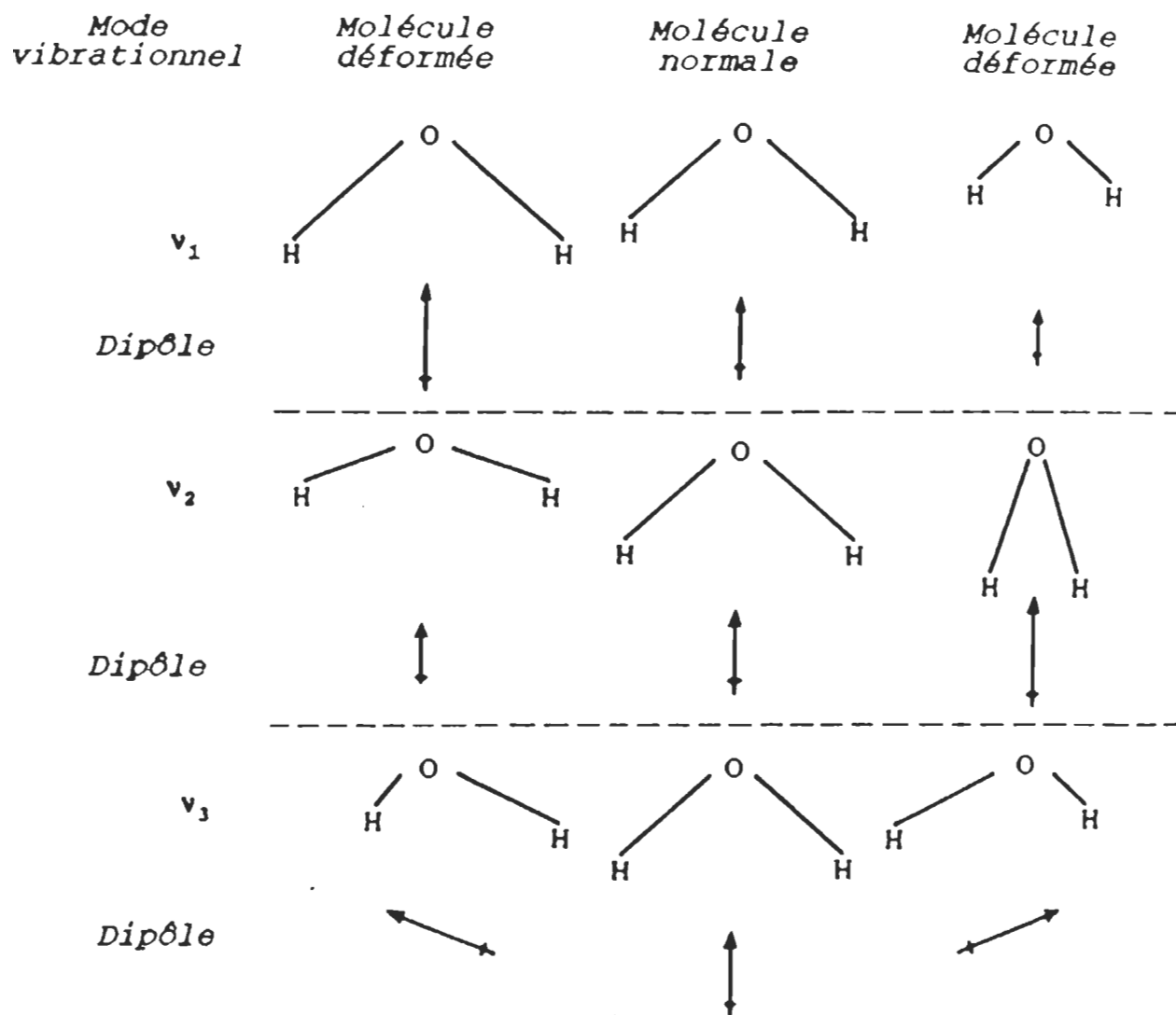


Figure 16. Variation du dipôle de la molécule d'eau pour chaque mode de vibration. Le dipôle est soit parallèle ou perpendiculaire à l'axe de symétrie (44).

Pour les molécules plus complexes que l'eau il y a d'autres modes de vibrations. Afin de familiariser le lecteur à la terminologie, la figure 17 (45) montre les différents types de vibration du groupe méthylène. En général, les étirements asymétriques sont situés à des fréquences plus élevées que les vibrations d'étirement symétrique. De plus les vibrations d'étirement sont situées à des fréquences plus élevées que les vibrations de déformation.

#### **2.4.2. Régions spectrales de la cellulose**

La cellulose montre deux régions spectrales importantes. La première région située entre 4000 et 2500  $\text{cm}^{-1}$  contient les bandes d'élongation OH qui absorbent vers 3400  $\text{cm}^{-1}$  (2.9  $\mu\text{m}$ ). Les bandes OH viennent de la cellulose et de l'eau. C'est la région qui nous intéresse le plus. Les bandes situées vers 2900  $\text{cm}^{-1}$  (3.5  $\mu\text{m}$ ) sont dues aux vibrations de valence des groupes  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  et CH. La deuxième région spectrale située entre 1800 et 500  $\text{cm}^{-1}$  donne de l'information sur les autres modes de vibrations de la molécule. Certaines bandes dans cette région fournissent de l'information sur la cristallinité de la cellulose. En effet s'il y a des perturbations du système, par chauffage ou autrement, il y aura des modifications dans l'aspect de certaines bandes.

#### **2.4.3. Formes des bandes**

La spectre de la cellulose montre des massifs d'absorption qui

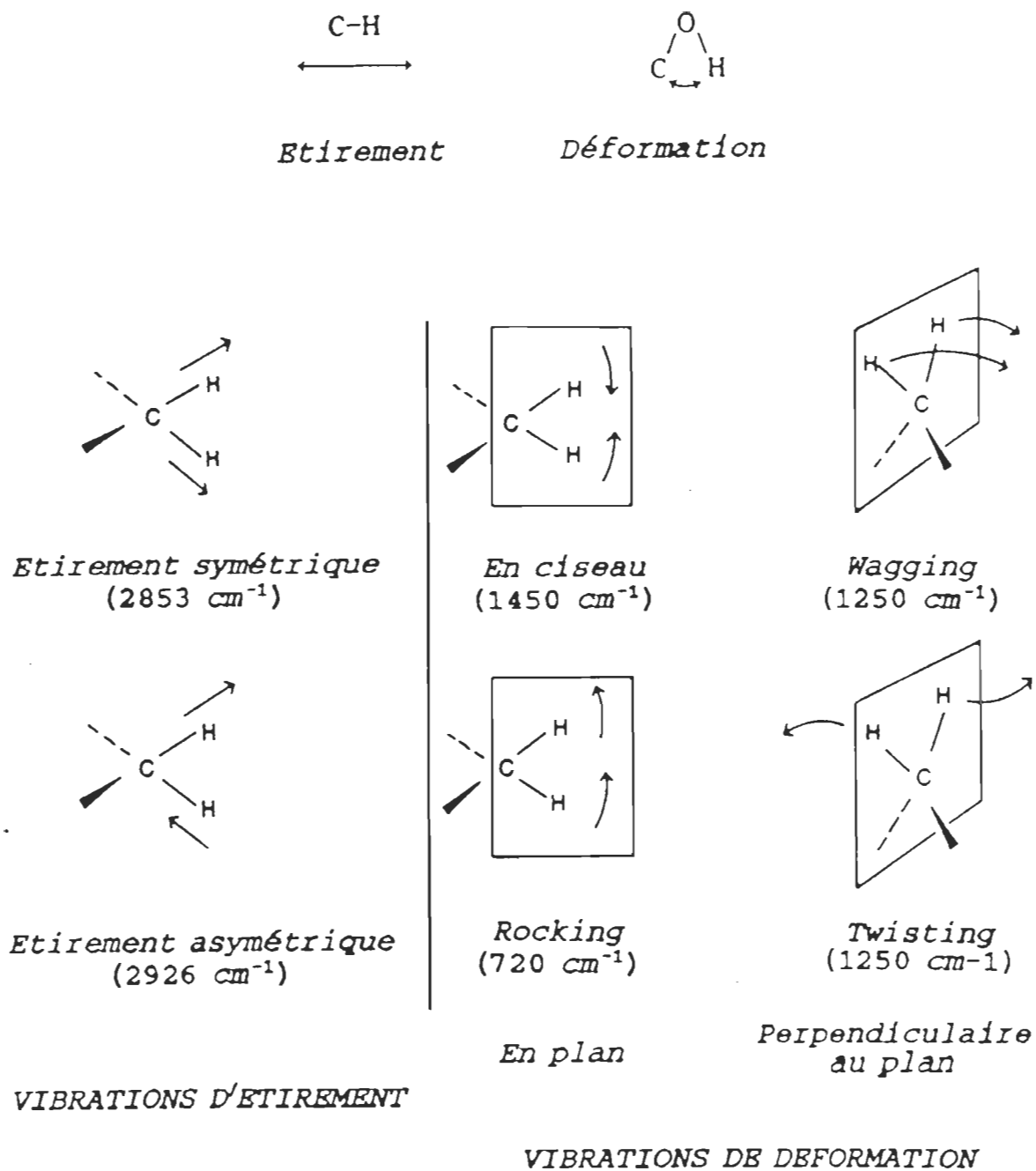


Figure 17. Différents modes de vibration du groupe méthylène ( $\text{CH}_2$ ). A gauche, les vibrations d'étirement; à droite, les vibrations de déformations (45).

contiennent plusieurs bandes. En effet la cellulose possède un grand nombre de groupements hydroxyyles qui absorbent à différents endroits dans une région limitée. Les nombreuses bandes se superposent et ont pout effet de donner un massif d'absorption dont la largeur est grande.

#### **2.4.4. La dérivée seconde**

Pour identifier les bandes il est nécessaire de séparer les composantes des massif d'absorption afin d'en faire une attribution adéquate. La technique de la dérivée seconde est une méthode qui permet d'affiner les bandes d'un spectre. Cette technique a été utilisée par Pandey pour l'analyse des spectres infrarouge de la cellulose de cotton (46).

La figure 18 montre des exemples de dérivées d'une courbe simulant une bande infrarouge. La courbe originale est en haut, à gauche. La dérivée première (en bas, à gauche) présente une pente abrupte dont l'intercept avec l'abcisse correspond au sommet de la courbe originale. Ainsi la dérivée première peut servir à localiser les sommets isolés mais elle ne peut servir à affiner les spectres. L'inverse de la dérivée seconde (en haut, à droite) présente un sommet plus étroit et plus intense avec deux lobes négatifs. La dérivée quatrième (en bas, à droite) montre une bande encore plus étroite mais avec quatre lobes, deux négatifs et deux positifs. La dérivée seconde est suffisante pour nos besoins d'affinement. Les

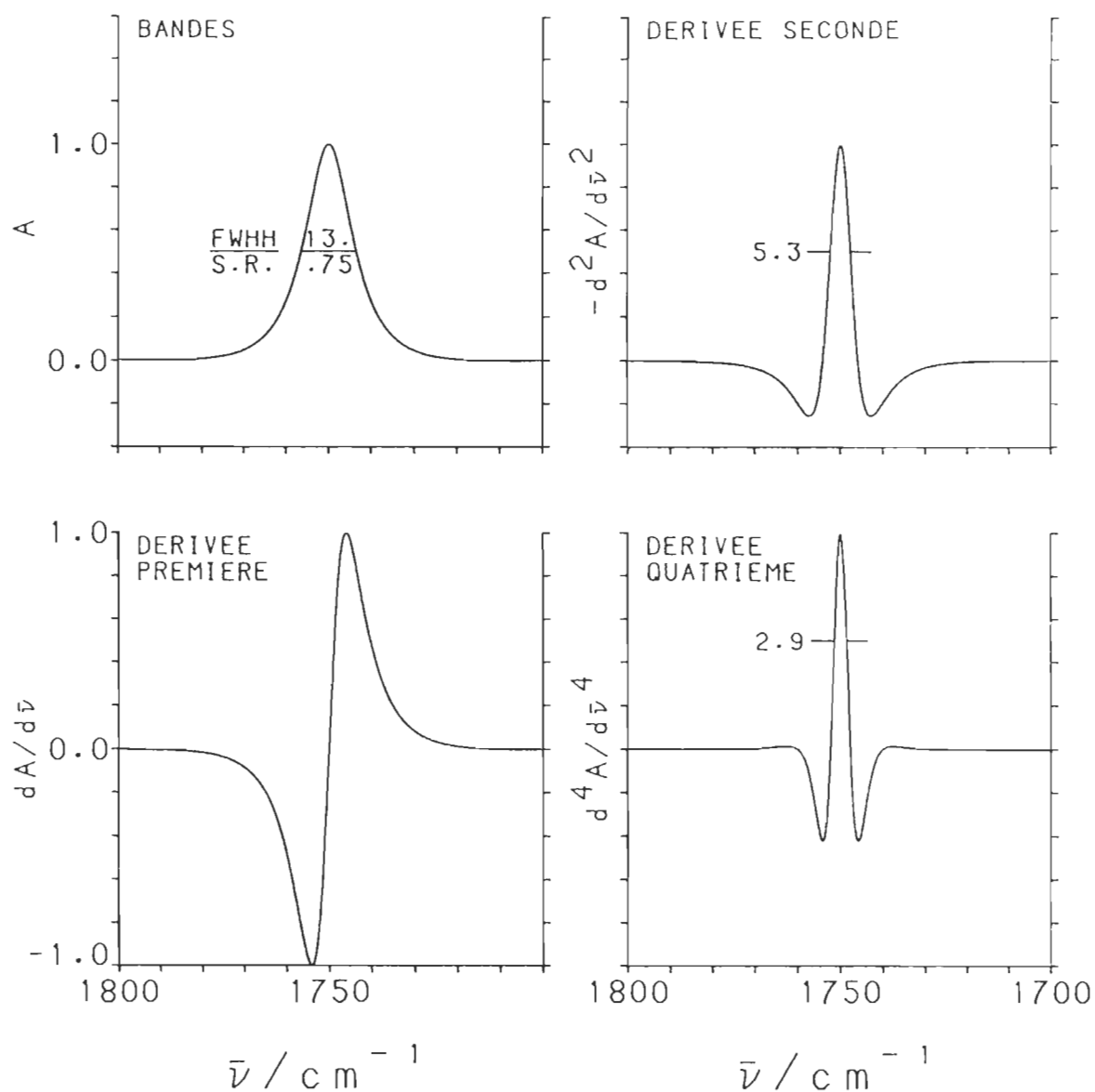


Figure 18. Dérivées premières, seconde et quatrième d'une bande infrarouge (43)

- En haut, à gauche, bande d'absorption ir;
- En bas, à gauche, dérivée première;
- En haut, à droite, dérivée seconde;
- En bas, à droite, dérivée quatrième.

lobes négatifs ne compliquent pas trop l'interprétation des spectres.

La figure 19A (46) montre la somme de deux bandes simulées qui se recourent. Les deux bandes # 1 et 2, en trait plein, sont les deux bandes. La bande # 3, en pointillée, est la bande apparente recouvrant les deux bandes. La figure 19B montre la dérivée seconde des bandes. Les deux figures montrent que la dérivée seconde de la somme de deux bandes permet de bien séparer les deux bandes.

Le calcul de la dérivée doit se faire avec assez de points pour éviter les variations rapides du signal. Pour diminuer l'impact du bruit, le calcul doit utiliser une zone lissante assez large. Une mesure expérimentale contient toujours du bruit. Une bande infrarouge s'étend sur plusieurs nombres d'onde alors que le bruit couvre une gamme plus étroite. Le bruit peut être diminué par un lissage qui est une moyenne pondérée de plusieurs points voisins. Ce processus a le désavantage d'élargir les bandes.

Savitsky et Golay (47) ont développé une méthode de dérivée seconde utilisant une zone lissante qui est déterminée par le spectre à affiner. Ruckdeschel et Krinsky (48) ont publié un programme en BASIC basé sur la méthode de Savitsky et Golay qui permet de faire les lissages et les dérivées d'un spectre

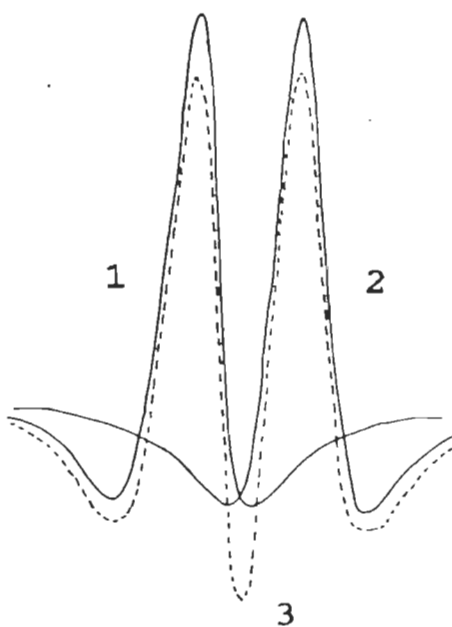
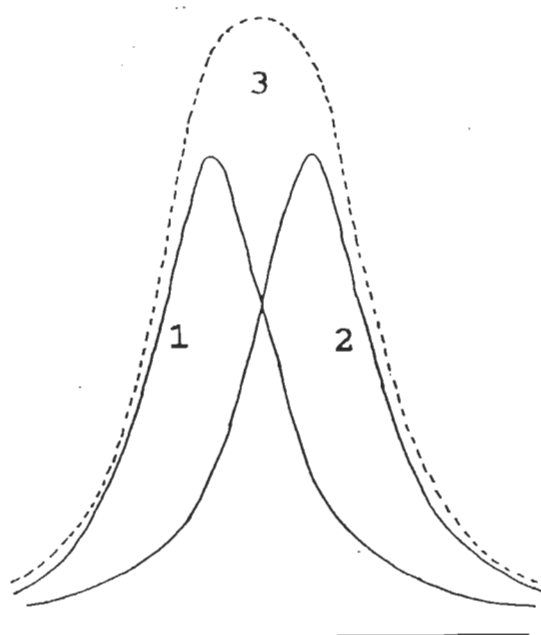


Figure 19. Dérivée seconde d'une somme de deux bandes (46).

A: les deux bandes (—) et leur somme (----)

B: dérivée secondes des bandes (—) et leur somme (----) (46).



(49-50). Trudel a modifié et traduit ce programme en FORTRAN.

#### **2.4.5. Méthode d'échantillonnage**

Pour la prise des spectres infrarouge, il est préférable de travailler avec un support standard liquide afin d'obtenir une bonne dispersion de l'échantillon. Comme la grande majorité des liquides ne solubilisent pas la cellulose le nujol, une huile minérale, pourrait être utilisée pour une bonne dispersion de la cellulose. Cependant ce support contient des bandes  $\text{CH}_2$  aliphatiques intenses qui masquent celles de la cellulose. Ceci rend l'interprétation des spectres de cette dernière difficile.

La méthode des pastilles de KBr est utilisée habituellement pour obtenir les spectres de matériaux cellulosiques (51-55). Cette méthode qui est relativement simple donne peu d'interférence au niveau du massif d'absorption OH. Le bromure de potassium est une poudre blanche peu dispendieuse qui s'obtient facilement. Pour ces différentes raisons nous utiliserons cette méthode.

### **2.5. La deutération**

#### **2.5.1. Déplacement isotopique**

Le deutérium est un isotope de l'hydrogène. L'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) contient un électron périphérique et un proton qui est situé dans le noyau. Le deutérium ( $^2\text{D}$ ) contient un électron périphé-

rique, et un proton et un neutron qui sont tous deux situés dans le noyau. Deux hydrogènes et un oxygène forment l'eau légère de masse molaire 18, tandis que deux atomes de deutérium et un atome d'oxygène forment l'eau lourde ( $D_2O$ ) de masse molaire 20.

Le principe de l'ajout du deutérium dans le procédé est de remplacer les hydrogènes labiles des groupements OH de la structure de la cellulose. Selon Albery (56), la réaction s'établit de la façon suivante dans le mélange liquide  $D_2O$ - $H_2O$ :



ou K est la constante d'équilibre de la réaction.

Les effets spectroscopiques du remplacement des hydrogènes labiles de l'eau liquide par des deutériums se vérifient par un déplacement du massif d'absorption OH, situé vers  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , et une apparition d'une bande OD située vers  $2500 \text{ cm}^{-1}$  (figure 20).

### 2.5.2. Transfert des hydrogènes labiles

La cellulose contient un nombre important de liaisons inter- et intramoléculaires. Les liaisons intramoléculaires forment des liaisons fortes entre l'oxygène d'un groupe et l'hydrogène d'un autre groupe. Il en va autrement avec les hydrogènes qui participent aux liaisons intermoléculaires entre les chaînes

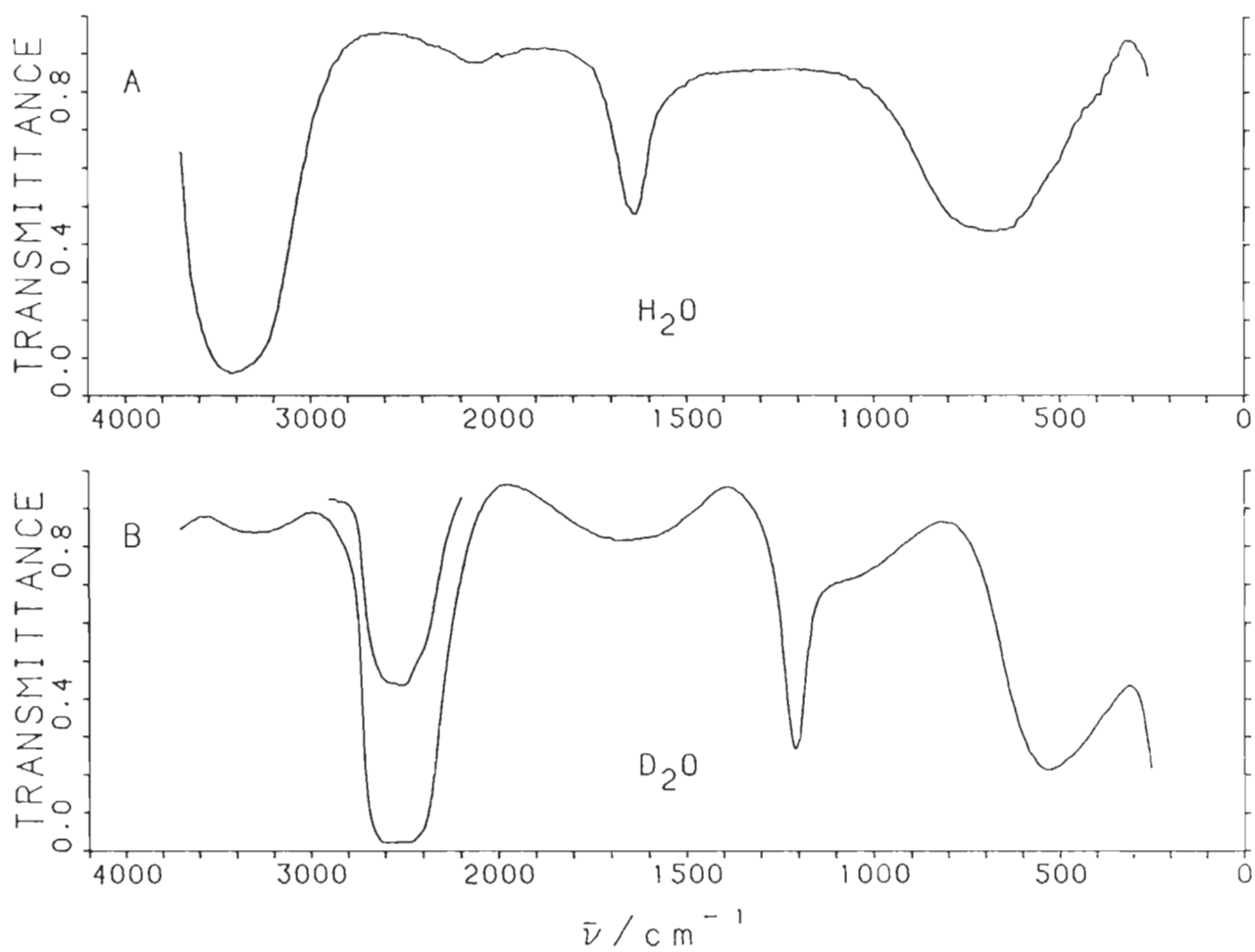


Figure 20. Absorption infrarouge de l'eau et de l'eau lourde (43). A,  $\text{H}_2\text{O}$ ; B,  $\text{D}_2\text{O}$ .

de la cellulose ou celles entre la cellulose et l'eau. Ces hydrogènes sont labiles parce qu'ils peuvent s'échanger avec d'autres hydrogènes de même type.

### **2.5.3. Méthode de deutération**

Certains auteurs (57-63) ont effectué la deutération du matériel cellulosique afin d'étudier les différents groupements hydroxyles. Ces auteurs n'ont pas tenu compte des séchages prolongés de la cellulose.

Hse (64) a utilisé la deutération sur des échantillons (40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) de sapin Douglas, en utilisant la technique d'ATR ("Attenuated Total Reflectance") et il obtint une diminution importante du massif d'absorption OH, situé vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ , au profit d'une bande qui absorbe à  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée à l'absorption du mode de valence OD. Dans cette expérience il faut tenir compte que le matériel utilisé contient beaucoup de lignine.

La lignine, qui est un polymère tridimensionnelle à caractère aromatique, contient un nombre important de groupements phénoliques (15). Ces groupements phénoliques, qui absorbent la lumière, sont partiellement responsables de la couleur jaunâtre du papier. Hse (64) observe que les groupements hydroxyles des phénols se deutèrent facilement.

D'autres chercheurs ont appliqué la technique de la deutération sur de la cellulose. Wahba (1, 2) utilisa un film de cellophane de 5 à 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur préparé à partir d'une viscose commerciale. Un courant d'azote séchait entièrement le film. La cellulose était deutérée par de la vapeur d'eau lourde (99.7 %). La température de l'eau lourde était contrôlée afin d'en fixer la pression relative. La réhydratation du film fut effectuée avec de la vapeur d'eau transportée par un courant d'azote. Le film fut initialement préconditionné avec de la vapeur de  $\text{D}_2\text{O}$  en répétant les périodes de séchage et d'exposition à la vapeur à différentes températures.

L'effet général de la deutération et de séchage de la cellophane sur le spectre infrarouge (2,8 à 6,5  $\mu\text{m}$ , 3500 - 1500  $\text{cm}^{-1}$ ), est donné sur la figure 21a (tiré de la réf. 2). Le spectre 1 montre un film de cellulose sec. Le spectre 2 montre le film après deux heures de deutération. Le spectre 3 montre l'effet de la réhydratation pendant 16 h. Les spectres ont été pris à 40°C.

Nous pouvons voir que le séchage prolongé d'un film deutéré est partiellement réversible. Cette réversibilité est plus manifeste vers 3  $\mu\text{m}$  (3300  $\text{cm}^{-1}$ ) et 4,0  $\mu\text{m}$  (2500  $\text{cm}^{-1}$ ).

## 2.6. Effet du chauffage

L'effet du chauffage sur la cellulose se fait sentir dans plu-

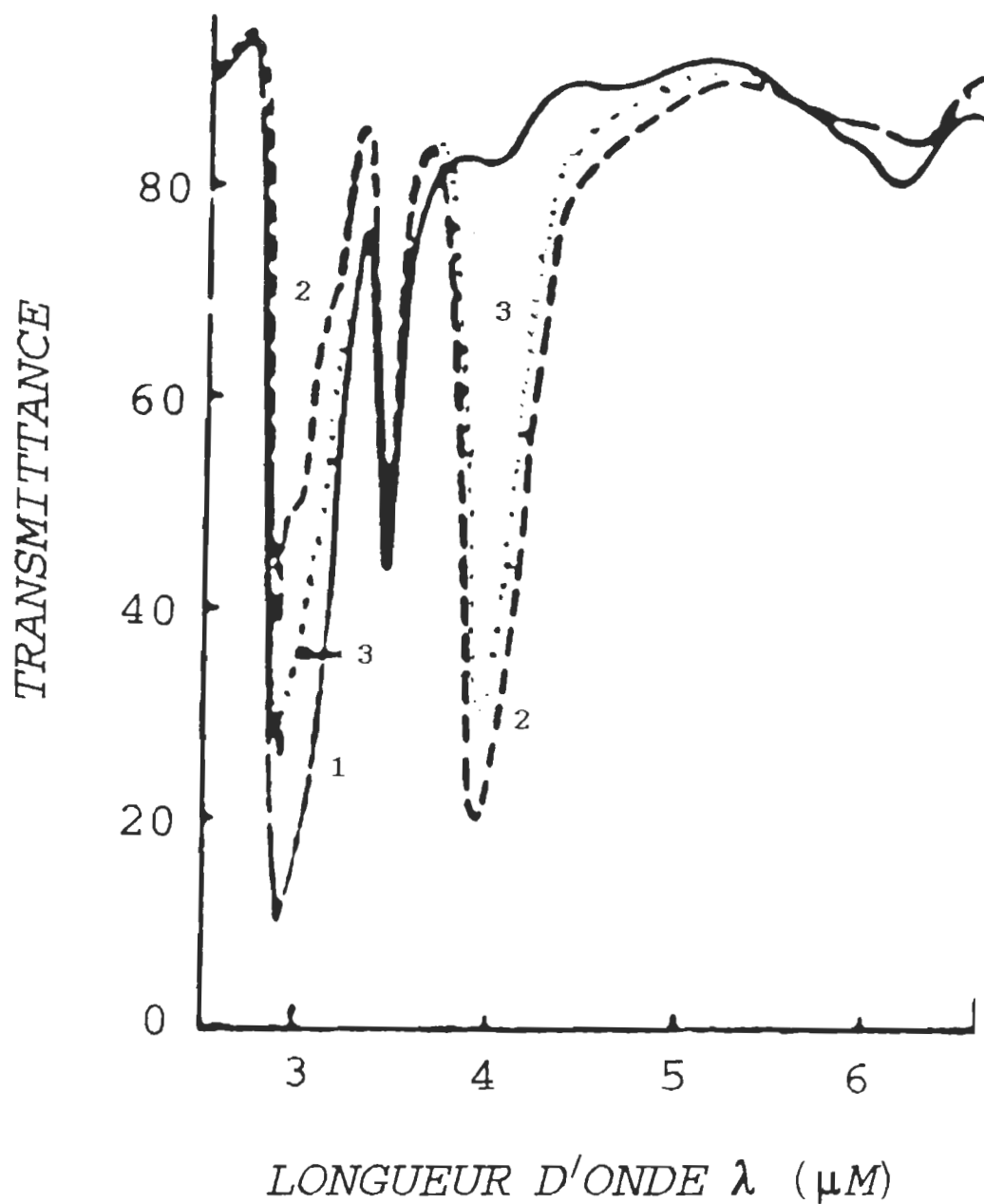


Figure 21A. Spectre de la cellulose à 40°C: 1, sans deutération; 2, deutération pendant 2 heures; 3, réhydratation pendant 16 h (2).

sieurs régions du spectre mais principalement dans la région du massif d'absorption OH. Selon Zbankov (65), en affectant les liaisons hydrogène, l'environnement des groupes fonctionnels change. Sur un spectre infrarouge l'intensité et le lieu des bandes changent.

Les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires affectent les fréquences d'élongation des groupements OH sur le massif d'absorption. Plus les liaisons hydrogènes seront fortes plus les liaisons covalentes OH seront faibles. Les bandes de ces dernières seront alors plus fortement déplacées vers les basses fréquences.

McCall *et al.* (66) et Higgins *et al.* (67) ont étudié les changements de fréquences et d'intensité des groupements OH de différents types de cellulose. Ils suggèrent que les variations d'intensité des bandes du massif d'absorption OH, suite à des changements de température, sont associés à la quantité de liaisons hydrogène.

Zhbankov (65), Wahba (1) et Hakatayema (68) suggèrent que les liaisons hydrogènes intermoléculaires de la cellulose (entre 3450 et 3100  $\text{cm}^{-1}$ ) sont plus sensibles aux changements de températures que les liaisons hydrogènes intramoléculaires (entre 3560 et 3350  $\text{cm}^{-1}$ ). La figure 21a montre une diminution d'intensité dans la région située entre 3450 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  (2.9 à

3.3  $\mu\text{m}$ ). Selon ces auteurs cette région affecte la partie des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

D'après Morterra et Low (69), Zawadski (70) et Dollimore et Hoath (71, 72), si le chauffage est excessif la décomposition massive de la cellulose se situe un peu avant 300°C. Il y a aussi de la décomposition vers 200°C, mais elle dépend de la pureté du produit, et par conséquent du degré de polymérisation et de la cristallinité. Selon l'hypothèse de Zawadzki, le mécanisme de la carbonisation de la cellulose est assez complexe dans les stades initiaux. En général, la décomposition s'accompagne toujours de l'apparition d'une bande à 1710  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à des groupements carbonyles. La figure 21b montre la décomposition de la cellulose obtenue à plusieurs températures par Morterra et Low (69).

## **2.7. Objectif du projet de recherche**

L'objectif de ce travail est de trouver les conditions de deutération de la cellulose qui permettent de déplacer les bandes OH de cette dernière vers les basses fréquences. Nous allons procéder en faisant varier la température, le temps de réaction et la nature de l'enceinte réactionnelle.

Par la suite, nous allons réhydrater la cellulose deutérée sèche et examiner les variations spectrales de façon à pouvoir identifier les bandes OH de l'eau qui seraient situées dans la



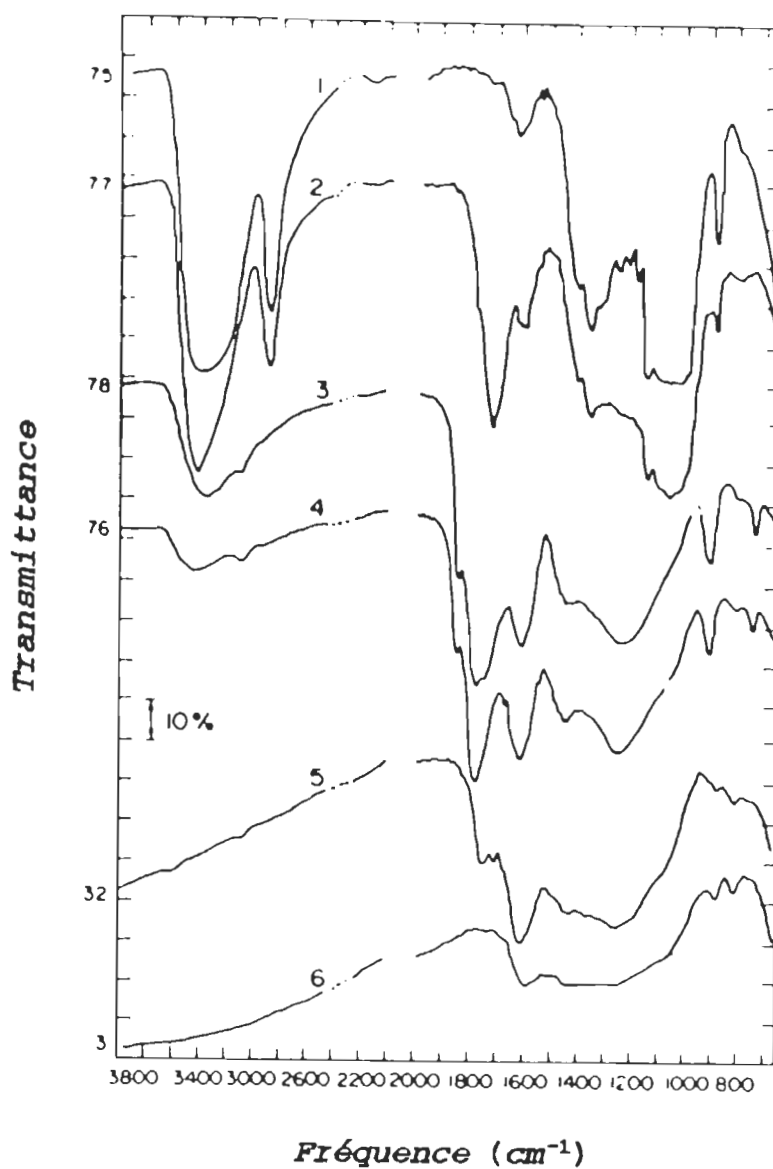


Figure 21B: Spectre infrarouge de la cellulose à différents stades de carbonisation (69).

1. Cellulose à température de la pièce;
2. 30 min à 250°C, pression normale;
3. 30 min à 300°C, pression normale;
4. 60 min à 400°C;
5. 60 min à 500°C;
6. 60 min à 600°C.

cellulose. Ceci nous aidera à déterminer la nature de cette eau afin qu'en suivant ces bandes lors d'un chauffage il soit possible d'établir les meilleures stratégies de séchage.

## CHAPITRE III: PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 3.1 Instrumentation

Les spectres expérimentaux et la préparation des pastilles de KBr ont été fait au Laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Sommairement, la cellulose micro-cristalline à été séchée, deutérée, réhydratée et préparée sous forme de pastille de KBr avant d'être étudiée par spectroscopie infrarouge. Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à réseaux, le modèle 180, de Perkin-Elmer. Après l'enregistrement les spectres sont transférés sur l'ordinateur central pour le traitement informatique des données. Ces opérations sont décrites dans des documents disponibles au laboratoire de spectroscopie moléculaire (54).

### 3.2. Échantillonnage

#### 3.2.1. Traitement de la cellulose et du KBr

La cellulose micro-cristalline et le KBr qui sont légèrement hygroscopiques ont été séchés afin d'obtenir des références reproductibles d'un échantillon à l'autre. Le meilleur traitement de conditionnement à été le chauffage à 110°C sous un vide de 1  $\mu$ Torr pendant 24 h.

### 3.2.2. Deutération en fonction de la température

La deutération s'est effectuée entre 80 et 225°C, afin de déterminer la température qui permettrait la deutération de la cellulose sans en altérer la composition.

La cellulose micro-cristalline, en présence d'eau lourde, est mise dans un vase-clos qui est chauffé dans un four. Les premiers échantillons secs de cellulose micro-cristalline ont été placés dans une bombe calorimétrique conventionnelle, sous atmosphère d'azote. Cette bombe a été placée dans un four et chauffée jusqu'à 164°C. Entre 164 et 225°C, la cellulose fut mise dans un tube d'acier de 18 cm x 1 cm. Afin d'empêcher la décomposition catalytique qui se produit à ces températures, la cellulose fut mise dans un tube de verre qui est glissé dans le tube en acier.

### 3.2.3. Deutération en fonction du temps

Par la suite, la deutération de la cellulose sèche fut entreprise en faisant varier le temps d'incubation. Les deux températures choisies furent: 170 et 183°C. Ces essais de deutération ont été effectuée en mettant la cellulose dans le tube de verre qui est glissé dans le tube en acier et qui est hermétiquement fermé.

#### **3.2.4. Réhydratation de la cellulose avec des sels à humidité constante**

Une fois la deutération des échantillons obtenue, nous avons exposé quelques échantillons à des sels hydratés qui donnent une humidité relative connue. La méthode consistait à placer les échantillons à hydrater dans le dessiccateur au fond duquel baignait une solution saline sursaturée. Le bromure de sodium (NaBr), donne un taux d'humidité relative de 58 % et le phosphate acide de sodium ( $\text{NaHPO}_4$ ) donne 95 % d'humidité relative.

#### **3.3. Fabrication des pastilles de KBr**

Une quantité de cellulose et de KBr est broyée finement dans un mortier à l'aide d'un pilon en agate afin d'obtenir un mélange homogène. Il est important de broyer finement le mélange car les deux constituants n'ont pas la même cristallinité. Le contenu est déposé dans un moule sur lequel une pression de 10 tonnes est appliquée lentement à l'aide d'un piston hydraulique tout en faisant le vide afin d'enlever l'air emprisonné. La pastille est déposée sur un support en carton muni d'un trou légèrement plus petit que la pastille fabriquée.

##### **3.3.1. Conditions expérimentales**

Les conditions idéales pour la fabrication des pastilles de KBr sont:

- KBr chauffé à 110°C sous vide (10  $\mu$ Torr) pendant 24 h

- afin d'obtenir la plus grande siccité possible;
- échantillon pesé directement au mortier afin d'éviter les contaminations. La quantité de cellulose est mesurée suivie du KBr. Des essais préalables ont montré que les échantillons de cellulose pesés sur un papier ou sur une feuille de plastique contenaient des impuretés;
  - 1,8 mg de cellulose dans 250 mg de KBr donne des spectres avec des bandes intenses qui ne sont pas saturées. Tous les échantillons ont été préparés de la même façon afin de faire la comparaison des spectres.
  - 250 mg de KBr donne une pastille avec une bonne résistance mécanique. Des pastilles de 100 à 150 mg ont une grande transparence mais sont fragiles mécaniquement. Des échantillons fabriqués avec environ 350 à 400 mg de KBr donnent des pastilles épaisses et solides mais qui sont opalescentes et causent de la diffusion.
  - Après avoir broyé le mélange cellulose-KBr, celui-ci est placé dans le moule. Le vide est fait pendant 5 à 7 minutes après quoi la pression est appliquée graduellement jusqu'à 10 tonnes au pouce carrée. On attend sept minutes à cette pression tout en maintenant le vide. Une augmentation rapide de la pression jusqu'à la limite ne permet pas d'enlever l'eau du mélange. De l'eau piégée rend la

pastille fragile et moins translucide;

- Les pastilles de KBr sont conservées dans un dessiccateur sous vide afin de les protéger de l'humidité.

### **3.4. Spectres**

#### **3.4.1. Enregistrement des spectres**

La source du faisceau est un GLOBAR et le détecteur est une thermopile. La résolution de l'appareil est de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , et le temps de balayage pour l'obtention d'un spectre est de 45 minutes. Deux spectres par échantillons ont été pris.

La calibration du spectrophotomètre a été faite avec l'eau et le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Cette calibration a été vérifiée à chaque jour d'utilisation. Le système était purgé pendant 15 à 20 minutes avec de l'air sec avant l'enregistrement d'un spectre afin d'éliminer le gaz carbonique et l'eau atmosphérique. Le spectrophotomètre utilisé comporte un système optique à doubles faisceaux, ce qui permet de compenser les variations d'intensité dans le faisceau d'échantillonnage.

#### **3.4.2. Traitement des spectres**

Les coordonnées des points des spectres tracés sont digitalisées directement par un convertisseur analogique/numérique et enregistrées sur disquettes par le DATA STATION 3600 de Perkin-Elmer. Les coordonnées des spectres sont transférées sur

l'ordinateur principal de l'université, un CYBER 173 de Control Data Corporation. Ces données sont transformées en transmittance et en nombre d'ondes par un programme du CYBER. Les lissages et les dérivées sont calculés par une sous-routine insérée dans un des programmes du CYBER 173. La description des programmes qui ont été utilisés pour la prise et le traitement des données est fournie dans des documents disponibles au laboratoire de spectroscopie moléculaire (54, 73, 74).

Les programmes permettent de soustraire, multiplier et normaliser les spectres. Les bandes aliphatiques  $\text{CH}_2$  sont tout à fait indiquées pour faire cette opération de normalisation car ils ne sont pas affectés par la deutération. De plus elles ne s'altèrent pas avec la température à moins qu'il y ait décomposition. Par visualisation sur écran cathodique, les deux spectres sont superposés en comparant les bandes  $\text{CH}_2$  situées vers  $2950 \text{ cm}^{-1}$ .

Le traceur de courbes Calcomp 1051 de California Computing Products Inc. situé au Service de l'informatique, a été utilisé pour tracer les graphiques à partir des données sur l'ordinateur central. Les étapes du processus de traçage sont décrites en détail dans la référence 74.



## CHAPITRE IV: RÉSULTATS

Les résultats sont divisés en quatre parties. La première partie présente les spectres du glucose, de la cellobiose et de la cellulose micro-cristalline. La deuxième partie montre les essais de deutération de la cellulose réalisés à plusieurs températures. La troisième partie traite de l'effet du temps sur la deutération de la cellulose. La quatrième partie traite des spectres obtenus par soustraction d'un spectre de cellulose deutérée humide d'avec un spectre de cellulose deutérée sèche afin d'obtenir les fréquences de l'eau dans la cellulose.

### 4.1 Spectres infrarouges du glucose, de la cellobiose et de la cellulose

Les spectres infrarouges du glucose, de la cellobiose et de la cellulose native sont donnés sur la figure 22.

Un examen sommaire de cette figure montre que les spectres des trois saccharides ont des bandes d'absorption situées dans les mêmes régions. Ceci est normal puisqu'ils sont tous composés du même monomère: le glucose. Un examen plus attentif révèlent des différences significatives. Le spectre du glucose montre des pics plus affinés que ceux de la cellobiose qui sont plus affinés que celui de la cellulose. C'est que la cellulose possède un nombre "infini" de monomères de glucoses. Une molécule

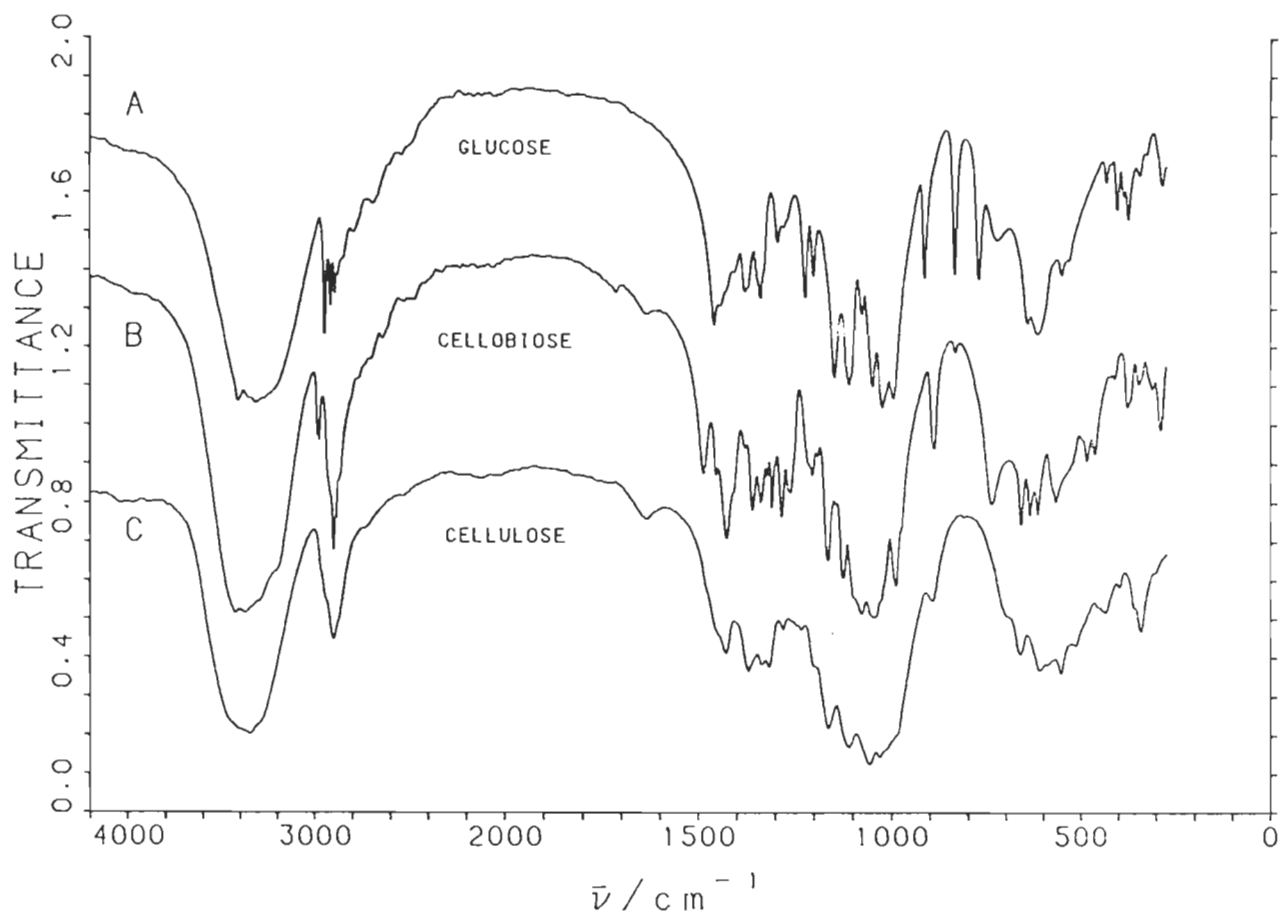


Figure 22. Spectre ir du: A, glucose; B, cellobiose; C, cellulose.

de cellulose est infiniment plus grande qu'une molécule de glucose. La perte de détails dans le spectre de la cellulose est causée par une cristallinité imparfaite.

Les spectres de la figure 22 ont une absorption moins grande à  $4200\text{ cm}^{-1}$  que dans la région situées entre  $2200$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Cette variation de la ligne de base est due à la diffusion causée par la dimension des grains de la pastille. Ceci indique que l'homogénéité du mélange KBr et saccharides bien qu'acceptable n'était pas parfaite.

#### 4.1.1 Attribution des bandes

Afin de permettre une attribution précise des bandes, nous avons appliqué la dérivée seconde sur les spectres du glucose, de la cellobiose et de la cellulose. La figure 23 montre le spectre de la cellulose avec sa dérivé seconde. Le spectre est présenté en absorbance afin de faire une meilleure comparaison entre l'intensité des bandes. Le tableau 2 donne l'attribution des bandes du glucose, de la cellobiose et de la cellulose. Le tableau 3 compare l'attribution que nous avons faite des bandes de la cellulose avec celle faite par Blackwell (30) et celle faite par O'Brien et Hartman (75).

Le tableau 2 montre les bandes dans les régions des elongations OH et C-H du glucose, de la cellobiose et de la cellulose. De légères différences sont observées dans la région des

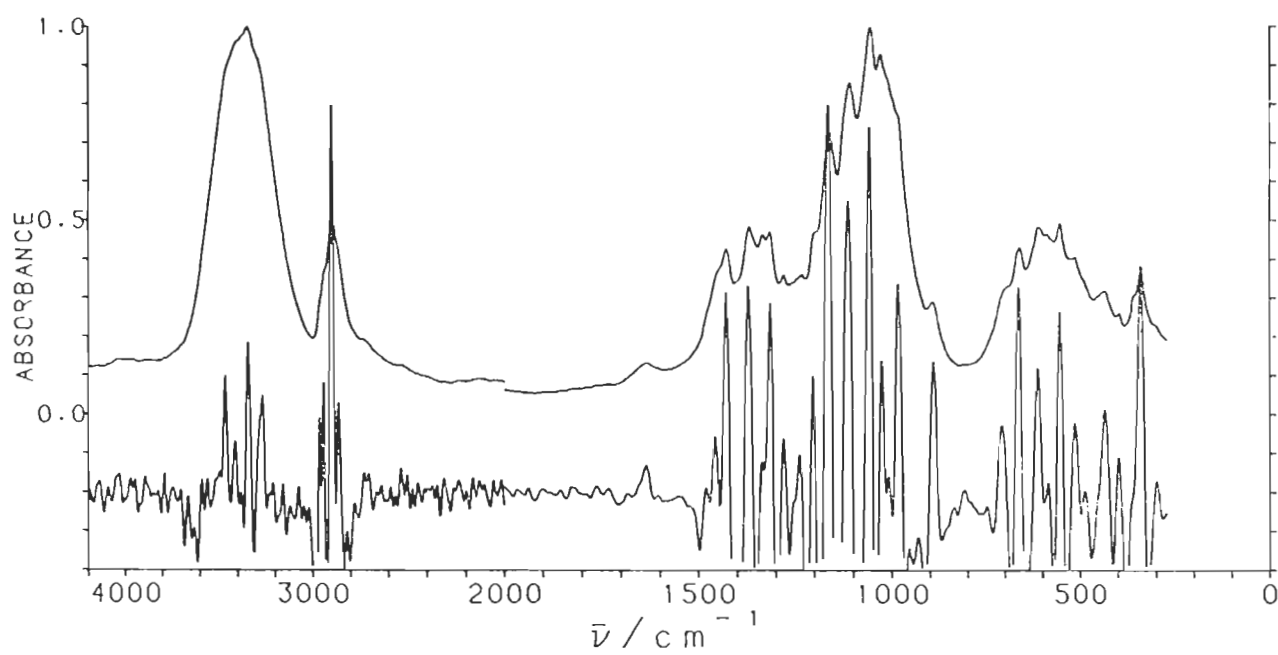


Figure 23. Spectre ir de la cellulose et de sa dérivée seconde.

**TABEAU 2: ATTRIBUTION DES BANDES DU GLUCOSE, DE LA CELLOBIOSE ET DE LA CELLULOSE**

Glucose	Cellobiose	Cellulose	Attributions
		3468(vs)	ét. O-H, lien hyd. H-OH
3410(vs)	3426(vs)	3414(vs)	ét. O-H, lien hyd. H-OH
3358(vs)	3368(vs)	3344(vs)	ét. O-H, lien hyd. H-OH
3314(vs)	3328(sh)		ét. O-H, lien hyd. H-OH
3265(vs)	3288(sh)	3271(s)	ét. O-H, lien hyd. H-OH
3190(s)	3187(s)		ét. O-H
	2995(w)		(?)
		2965(w)	(?)
2942(m)		2942(w)	ét. asym. C-H
2913(m)	2926(s)		ét. asym. C-H
2885(m)	2895(m)	2901(m)	ét. C-H (methine)
2840(sh)	2856(s)	2865(m)	ét. sym. C-H
	2800(s)		(?)
	1643(w)	1633(vw)	Eau de structure
	1487(w)	1480(w)	(?)
1460(m)	1454(vw)	1457(m)	déf. C-H sciseau
1434(m)	1427(w)	1429(m)	déf. C-H ou C-O-H
1406(w)	1404(w)		(?)
	1383(vw)		(?)
1376(m)	1374(vw)	1373(m)	(?)
	1359(w)		déf. O-H (prim. ou sec.)
1338(m)		1336(m)	déf. O-H (prim. ou sec.) ou ét. C-H (methine)
	1310(w)	1315(m)	déf. O-H (prim. or sec.)
1294(w)			(?)
	1284(w)	1280(w)	déf. O-H (prim. or sec.)
1271(w)			(?)
	1258(w)		déf. C-H (hors du plan) ou ét. C-OH (cyc.)
		1238(w)	(?)
1226(m)			ét. C-OH ou C-O-C (cyc.)
	1213(w)		(?)
		1204(m)	déf. O-H (prim. or sec.)
1199(w)			(?)
	1165(m)	1165(s)	ét. C-O-C (cyc.) ou C-OH
1148(s)			ét. C-O-C (cyc.) ou C-OH

TABLEAU 2 (SUITE)

Glucose	Cellobiose	Cellulose	Attributions des bandes
1109(s)	1127(m)	1114(s)	ét. C-OH (sec.) ou C-O-C (cyc.)
	1100(m)		ét. C-OH (sec.) ou C-O-C (cyc.)
1077(m)	1080(s)		ét. C-OH (prim. or sec.) ou ét. C-O-H (cyc.)
1052(s)	1046(vs)	1059(vs)	ét. C-OH (prim. or sec.) ou cyc. ou ét. C-O-C cyc.
1023(vs)	1018(m)	1028(vs)	ét. C-OH prim. ou cyc. ou ét. C-O-H cyc.
993(s)	989(m)	984(s)	ét. C-OH (prim.) ou déf. C-H (balancement en plan)
	964(s)		déf. C-H (bal. en plan)(?)
912(m)			déf. C-H (bal. en plan)(?)
	889(w)	892(w)	déf. C-H (bal. en plan)(?)
835(m)			déf. C-H (bal. en plan)(?)
772(m)			déf. C-H (bal. en plan)(?)
	739(w)		déf. C-H (bal. en plan)(?)
729(w)			déf. C-H (bal. en plan)(?)
		710(w)	déf. C-H (bal. en plan)(?)
	660(w)	664(m)	déf. O-H (hors plan)
645(m)			déf. O-H (hors plan)
	636(w)		(?)
616(m)	613(w)	613(m)	(?)
		584(m)	(?)
	570(w)		(?)
551(m)		554(m)	(?)
529(w)	520(sh)	517(w)	(?)
	486(vw)		(?)
	460(vw)		(?)
431(vw)		435(w)	(?)
408(w)	411(vw)	399(w)	(?)
378(w)	372(w)		(?)
345(vw)	342(vw)	340(m)	(?)
323(vw)			(?)
	315(vw)		(?)
		300(vw)	(?)
289(vw)	288(vw)		(?)
261(vw)			(?)

strong: intense; medium: moyen; very: très; weak: faible; shoulder: épaulement

TABLEAU 3: ATTRIBUTION DES BANDES OBSERVÉES DE LA CELLULOSE

O'Brien <i>et al</i> Positions calculées (1)	Bandes Observées (1)	Blackwell Bandes observées (2)	Ce travail	Attributions
	3408 (w)	3400	3468 (vs)	ét. O-H, LH H-OH <sub>1</sub>
	3376 (w)		3414 (vs)	ét. O-H, LH H-OH <sup>2</sup> ,
3398	3347 (vs)		3344 (vs)	ét. O-H <sub>1</sub> , LH H-OH
3398	3306 (w)			ét. O-H <sup>1</sup>
	3271 (m)		3271 (s)	ét. O-H, LH H-OH
	3238 (m)			
2961	2966 (w)		2965 (w)	ét. C-H <sup>1</sup>
2946	2942 (w)		2942 (w)	ét. asym. C-H <sup>1</sup>
2942	2919 (vw)			
2937	2911 (vw)			ét. C-H <sup>1</sup>
2933	2894 (m)	2900	2901 (m)	ét. C-H <sup>2</sup>
2929	2866 (w)		2865 (m)	ét. sym. C-H <sub>2</sub>
2868	2853 (w)			ét. sym. C-H <sup>2</sup>
		1625	1633 (vw)	C=C <sup>2</sup> ; eau de str.
1485	1482 (w)		1480 (w)	déf. C-O-H <sup>1</sup>
1434	1455 (w)		1457 (m)	déf. C-O-H; déf. C-H en ciseau
1424	1426 (m)	1420	1429 (m)	déf. CH <sub>2</sub> <sup>1,2</sup> ; déf. C-O-H
	1405 (w)			déf. C-O-H, C-C-C <sup>1</sup>
1372	1372 (m)		1373 (m)	
1368	1360 (w)	1360		déf. O-H <sup>2</sup>
1355	1357 (m)			déf. C-C-H <sup>1</sup>
1332	1334 (m)	1340	1336 (m)	déf. C-H <sup>1</sup> ; déf. C-O-H déf <sup>1</sup> , déf. O-H <sup>2</sup> pr. ou sec
1327	1315 (m)	1320	1315 (m)	bal. h.p. CH <sub>2</sub> <sup>2</sup> ; déf. O-H p. ou sec.
1310				
1298	1297 (w)			
1285	1280 (m)		1280 (w)	déf. CH <sub>2</sub> -O-H <sup>1</sup> ; déf. O-H prim. ou sec
1282	1270 (w)			
1246	1249 (w)			déf. C-C-H <sup>1</sup>
1241				
1230	1233 (w)		1238 (w)	déf. C-O-H <sup>1</sup>

TABLEAU 3 (SUITE)

O'Brien <i>et al</i> Positions calculées (1)	Bandes Observées (1)	Blackwell Bandes observées (2)	Ce travail	Attributions
1206	1205 (w)	1205	1204 (m)	déf. CH <sub>2</sub> et C-O-H <sup>1</sup> déf. O-H <sup>2</sup> (prim. ou sec)
1170	1163 (s)	1165	1165 (s)	ét. C <sub>2</sub> -OH; ét. C-O-C cyc. asym.
1118	1112 (s)		1114 (s)	ét. C-OH (sec.) ou ét. C-O-C, cyc.
1098	1090 (vw)			déf. C-O-H <sup>1</sup>
1058	1060 (vs)	1055	1059 (vs)	déf. C-C-H <sup>1</sup> ; ét. C-O-H <sup>2</sup> ou cy. ou ét. C-O-C <sup>2</sup> cyc.
1040	1035 (vs)		1028 (vs)	déf. C-O-H <sup>1</sup> ; ét. OH prim. ou cyc. ou ét. C-O-C cyc.
	1011 (m)			
997	1000 (w)			
963	984 (w)		984 (s)	déf. C-H (bal.)
949				
895	893 (vw)	897	892 (w)	ét. C-H <sup>1</sup> (bal.) <sub>2</sub> déf. C-O-H <sup>1</sup> ; C1 <sub>2</sub> fréquence du C1 <sub>2</sub> fréquence du C1 <sup>2</sup>
	750 (w)			
698	710 (w)		710 (w)	déf. C-H (bal.)
646	668 (m)	665	664 (m)	déf. O-H hors du plan <sup>2</sup>
587	624 (m)			
	618 (w)		613 (m)	
			584 (m)	
557	565 (vw)		554 (m)	
529	535 (vw)			
			517 (w)	
453	460 (w)			
431	445 (w)		435 (w)	
387	394 (vw)		399 (w)	
	378 (s)			
362	366 (vw)			
352	346 (w)		340 (m)	
	330 (m)			
301	303 (w)		300 (vw)	

strong: intense; medium: moyen; very: très; weak: faible; shoulder: épaulement

1: O'Brien, R.N., Hartman, K., J. Poly. Sci., (30)

2: Blackwell, J. (30).



déformations O-H ( $1360 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ ) et la région des élongations C-OH et C-O-C ( $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) de ces saccharides. La position d'un même groupement fonctionnel peut varier de 10 à  $20 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité des pics peut également changer. Nous pouvons expliquer le déplacement des bandes vers les hautes ou les basses fréquences par la présence de liaisons hydrogènes dans l'environnement immédiat des groupements fonctionnels. Les bandes situées entre  $3100 \text{ cm}^{-1}$  et  $3500 \text{ cm}^{-1}$  sont autant de bandes d'absorption attribuées aux OH d'élongation. Aux hautes fréquences, les OH absorbent plus fortement mais les liaisons hydrogènes s'y accrochant sont nécessairement moins fortes. C'est l'inverse vers les basses fréquences.

Le tableau 3 donne la position des bandes infrarouge de la cellulose obtenue par O'Brien *et al.* (30), Blackwell (30) et la nôtre. En général la position des bandes sont les mêmes. Les quelques différences d'une étude à l'autre sont dues à l'échantillonnage. De plus, les positions que nous donnons ont été obtenue par dérivée seconde ce qui permet d'obtenir plus de bandes que Blackwell et avec une plus grande précision que celles de O'Brien *et al.*

#### **4.2 Deutération de la cellulose à différentes températures**

Nous avons effectué des essais de deutération de la cellulose à des températures s'échelonnant entre 80 et  $225^\circ\text{C}$ . Les spectres sont montrés sur la figure 24 pour les essais à 80, 100,

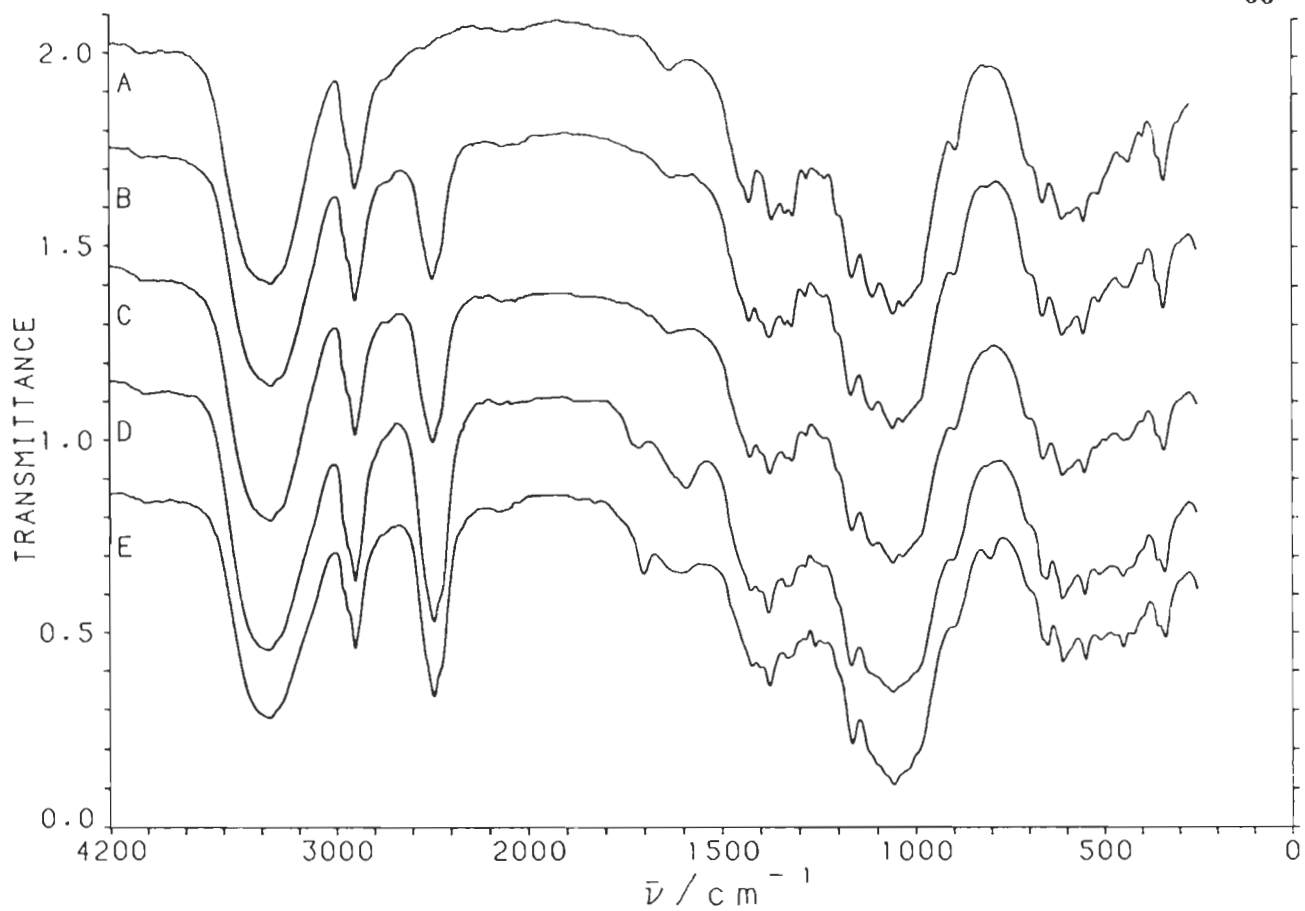


Figure 24. Spectre ir de la cellulose soumise à la deutération à différentes températures. A, avant deutération; B, à 80°C; C, à 110°C; D, à 147°C; E, à 164°C.

147 et 164°C. Sur la figure 25 pour les essais à 200 et 225°C. Jusqu'à 164°C, les essais ont été effectués dans une cellule calorimétrique conventionnelle. A des température plus élevées nous avons utilisé une petite cellule en acier hermétiquement fermée. Le temps de deutération est de 24 h.

L'essai réalisé à 80°C (figure 24B) montre déjà une bande importante du groupement OD située vers 2500  $\text{cm}^{-1}$  bien que le massif d'absorption OH située vers 3400  $\text{cm}^{-1}$  n'a pas diminué beaucoup. Aucune différence notable n'est observée sur les bandes allant de 1500 à 250  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci nous permet de dire qu'il n'y a pas de changement au niveau de la structure cristalline de la cellulose ni dans l'environnement des groupements OH. La deutération n'a affecté que les groupements hydroxyles des fins de chaînes, mais pas les groupements internes des fibres de cellulose. De ceci nous concluons qu'une température de 80°C n'est pas suffisante pour deutérer en profondeur la cellulose.

A 110°C (figure 24C), le résultat de la deutération de la cellulose est à peu près le même que celui obtenu à 80°C si ce n'est une légère augmentation de l'intensité de la bande OD. Les spectres obtenus à 147 et 164°C (figure 24 D et E) donnent des bandes OD qui sont semblables à celles obtenues à 80°C mais dont les intensités sont plus grandes.

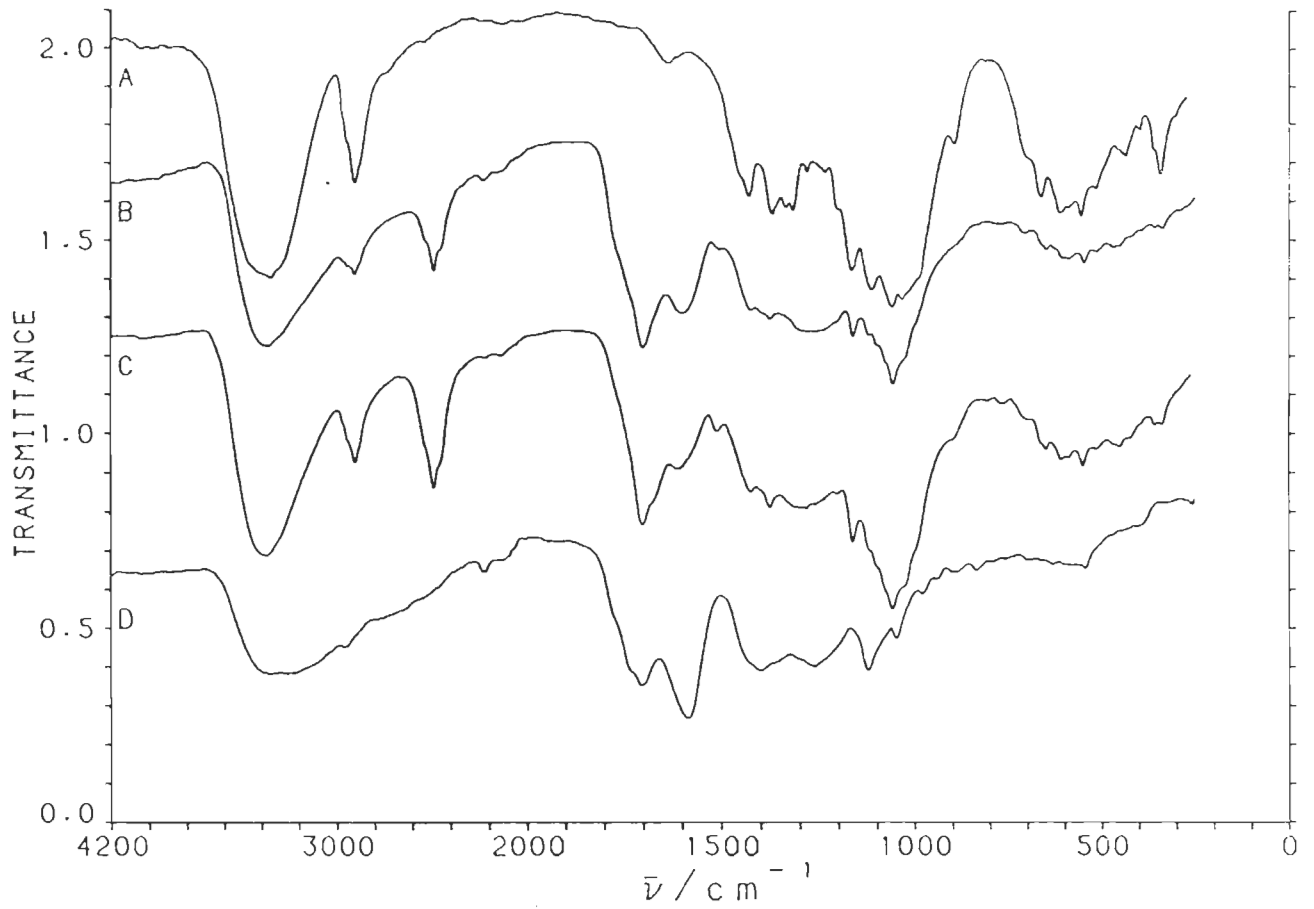


Figure 25. Spectre ir de la cellulose soumise à la deutération à différentes températures. A, avant deutération; B, à 200°C; C, à 200°C, dans un contenant de verre; D, à 225°C.

Les spectres obtenus entre 1500 et 250  $\text{cm}^{-1}$  pour les échantillons de cellulose microcristalline chauffés à 147 et 164°C changent légèrement (figure 24 D et E). Les massifs d'absorption perdent peu à peu leur structure fine. De plus ces échantillons changent de couleur. De parfaitement blanche avant l'essai, elle passe au brun pâle à 147°C et au brun foncé à 164°C. Ceci est un signe évident que la cellulose se dégrade. A part le changement de couleur, la cellulose subit d'autres modifications. 1) les bandes d'étirement CH et  $\text{CH}_2$ , situées vers 2960  $\text{cm}^{-1}$ , ont été modifiées légèrement; à 164°C, ces bandes sont un peu plus faibles que celles du spectre obtenu à 147°C. 2) comparé aux spectres obtenus à 80 et 110°C, la petite bande CH située à 1430  $\text{cm}^{-1}$  a diminuée. 3) entre 1800 et 1550  $\text{cm}^{-1}$  de nouvelles bandes attribuées aux groupes carbonyles apparaissent.

A 200°C (figure 25B), la cellulose se dégrade fortement et devient presque noirâtre. Comparé au spectre obtenu à 164°C, le spectre est fortement modifié comme le montre les bandes situées entre 1500 et 250  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes carbonyles à 1700  $\text{cm}^{-1}$  deviennent très intenses. Ces bandes montrent que la cellulose est fortement dégradée. Le massif d'absorption OH (vers 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) s'est élargi. L'absorption vers 3100  $\text{cm}^{-1}$  est moins prononcée. Les bandes d'étirement CH et  $\text{CH}_2$  situées vers 2960  $\text{cm}^{-1}$  ont diminué fortement comparées aux bandes des spectres précédents. La bande OD a aussi fortement diminuée.

A 225°C la poudre de cellulose devient parfaitement noir. Les bandes d'étirement CH et CH<sub>2</sub> vers 2900 cm<sup>-1</sup>, et la bande OD vers 2500 cm<sup>-1</sup> disparaissent (figure 25D). Les bandes dans le reste du spectre (1500-250 cm<sup>-1</sup>) sont aussi modifiées et deviennent arrondies. La liaison éther (C-O-C), située vers 1050 cm<sup>-1</sup> est modifiée considérablement. Ceci indique que le cycle pyranose de chaque unité de glucose est ouvert.

Un essai à 200°C a été fait en plaçant la cellulose et l'eau lourde dans un tube de verre qui est placé dans la cellule en acier. La cellulose chauffée dans ces conditions est d'une couleur brunâtre moins foncée que celle chauffée directement dans la cellule en acier. En comparant les deux spectres obtenus à 200°C, nous constatons que celui obtenu lorsque la cellulose est mise dans le tube de verre (figure 25C) montre une diminution des bandes des massifs d'absorption OH et OD moins forte que celui obtenu lorsque la cellulose est mise directement dans la cellule en acier (figure 25B). Les bandes CH et CH<sub>2</sub> vers 2900 cm<sup>-1</sup> et celles au niveau de la structure cristalline (1500-250 cm<sup>-1</sup>) sont également moins affectés. Ceci nous amène à conclure que la dégradation est moins forte lorsque le mélange est contenu dans un tube de verre parce que la dégradation catalytique de la cellulose est inhibée. Les essais subséquents ont été réalisés en plaçant la poudre de cellulose dans un tube de verre qui est mis à l'intérieur du tube en acier.

En conclusion, ces résultats montrent que la température et le contenant dans lequel l'échantillon est mis sont deux paramètres importants. Si la température n'est pas assez élevée, la deutération se fait mal. Il n'y a pas beaucoup d'échange entre les hydrogènes labiles et le deutérium. La faible variation des bandes situées entre 1500 et 250  $\text{cm}^{-1}$  indique que la deutération affecte peu la structure interne des chaînes de cellulose.

Si la deutération se fait à des températures trop hautes, la cellulose se dégrade. En effet, avec l'augmentation de la température, la cellulose blanche devient brun pâle, puis brun foncée et à 225°C elle devient noir. A des températures élevées, la deutération cesse, les bandes d'étirement CH et CH<sub>2</sub> diminuent d'intensité, il y a apparition de bandes carbonyles vers 1700  $\text{cm}^{-1}$  qui sont causées par la destruction du lien éther C-O-C du cycle pyranose.

Après analyse des spectres, nous trouvons que les essais réalisés en mettant la cellulose dans le tube de verre et en chauffant à des températures situées entre 170 et 183°C donnaient les meilleures résultats de deutération.

### **4.3 Deutération à 183°C**

#### **4.3.1 Deutération pendant 16 h, 41 h et 85 h**

Nous avons effectué la deutération à 183°C pendant 16, 41 et

85 h. Les résultats sont présentés à la figure 26.

Le spectre de la cellulose deutérée pendant 16 h (figure 26B) montre une bande OD importante située vers  $2450\text{ cm}^{-1}$ . Il y a peu de changement dans la région située entre  $1500$  et  $250\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la cellulose native (figure 26A). Le massif d'absorption OH situé vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  est légèrement modifié et l'augmentation de la bande située vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  indique qu'il y a eu un peu de dégradation. D'ailleurs la teinte de l'échantillon est passée de parfaitement blanche à légèrement brunâtre.

Le spectre de l'échantillon deutéré pendant 41 h (figure 26C) montre des différences par rapport à celui obtenu à 16 h. Nous pouvons noter une diminution d'intensité des bandes d'étirement CH et  $\text{CH}_2$  (vers  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi qu'une augmentation des bandes carbonyles (C=O) entre  $1500$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Ces modifications spectrales indiquent une dégradation accrue de la cellulose qui est passée à une teinte plus foncée par rapport à l'échantillon deutérée pendant 16 h. L'intensité de la bande OD est comparable ou légèrement plus grande que celle obtenue avec l'échantillon chauffé pendant 16 h.

Après 85 h de deutération (figure 26D) nous notons des changements importants par rapport à l'échantillon deutéré pendant 41 h. D'abord l'intensité des bandes CH et  $\text{CH}_2$  ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) ont



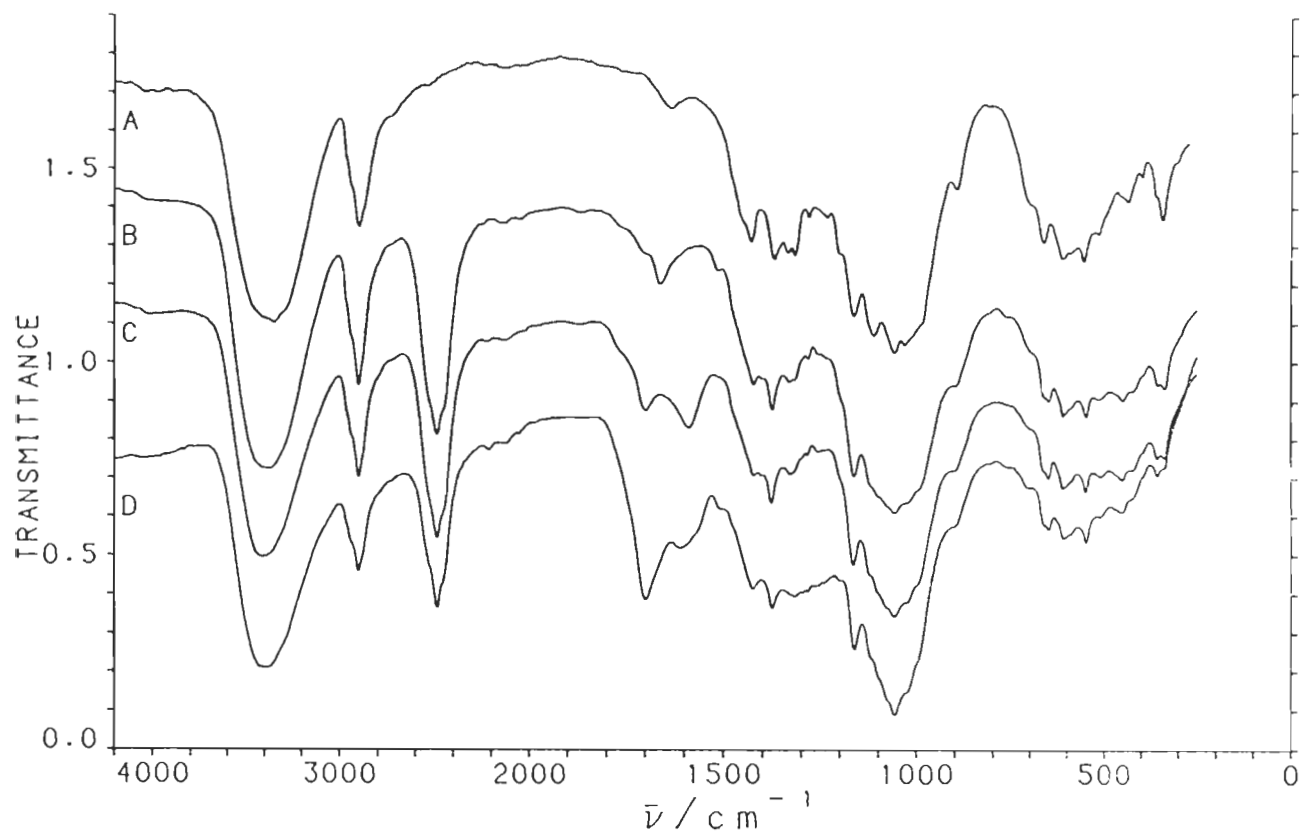


Figure 26. Spectre ir de la cellulose soumise à la deutération à 183°C durant différentes périodes: A, avant deutération; B, pendant 16 h; C, 41 h; D, 85 h.

diminuées considérablement; la bande OD (vers  $2450\text{ cm}^{-1}$ ) est moins intense que celle obtenue après 41 h de deutération; la dégradation s'est aussi accentuée comme le montre l'augmentation des bandes entre  $1500$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Le reste du spectre situé entre  $1500$  et  $250\text{ cm}^{-1}$  n'est pas beaucoup modifié et indique que la dégradation de la cellulose est moins poussée que ce qui fut observée à  $200^\circ\text{C}$  et à  $225^\circ\text{C}$ . De ceci nous pouvons conclure que seuls les groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{C-OH}$  ont été attaqués. Les cycles pyranoses sont demeurés inchangés.

Parmi les trois périodes de deutération, celle obtenue après 41 h produit la plus grande deutération. Au-delà de 50 h de deutération, la dégradation devient excessive.

#### **4.3.2 Exposition à une humidité constante de 58 %**

Les trois échantillons de cellulose deutérée à  $183^\circ\text{C}$  pendant 16, 41 et 85 h (section 4.3.1, figure 26B, C, D) furent exposés à une humidité relative de 58 % (obtenu avec une solution saturée de NaBr) à la température de la pièce pendant 24 h. Les spectres obtenus de ces substances sont présentés sur la figure 27. Les trois spectres (figure 27) montrent peu de changement par rapport aux spectres de départ (figure 25). Il n'y a pas ou très peu de réhydratation ou perte de la bande OD au profit du massif d'absorption OH.

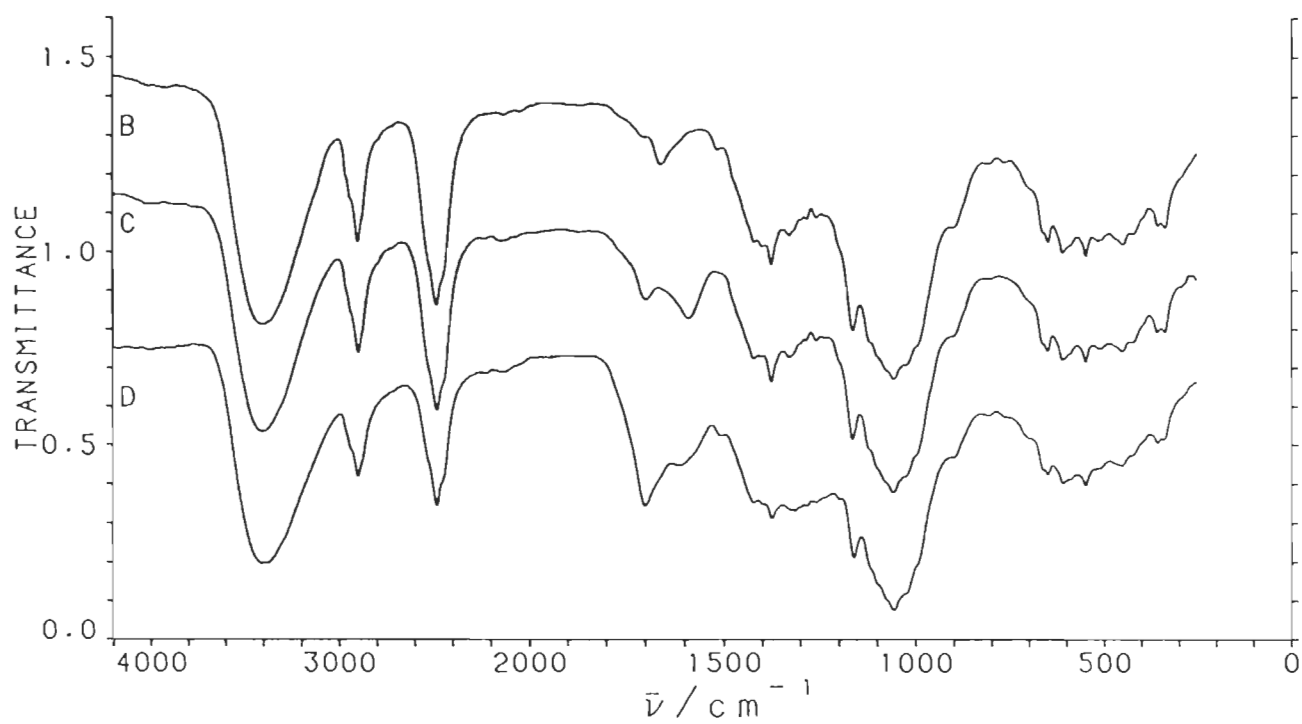


Figure 27. Spectre ir de la cellulose partiellement deutérée soumise à une humidité relative de 58% pendant 24 h. Cellulose deutérée à 183°C pendant: B, 16 h; C, 41 h; D, 85 h.

#### 4.3.3 Exposition à une humidité constante de 95 %

Les trois échantillons de la section 4.3.2. furent soumis à une humidité relative de 95 % (obtenu avec une solution saturée de  $\text{NaHPO}_4$ ) pendant 24 h à la température de la pièce. Ils sont présentés sur la figure 28. Les spectres montrent peu de diminution de la bande OD à  $2450 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4 Deutération à $170^\circ\text{C}$

##### 4.4.1 Deutération pendant 24, 77 et 144 h

En utilisant une température de  $183^\circ\text{C}$ , nous avons noté qu'il y avait un peu de deutération des échantillons. La réhydratation est peu perceptible sur ces spectres. C'est pourquoi nous avons essayé la deutération à une température plus basse sur une période de temps plus longue. La figure 29 montre les spectres des échantillons secs de cellulose soumis pendant 24, 77 et 144 h aux vapeurs de  $\text{D}_2\text{O}$ .

Sur la figure 29 nous voyons que l'évolution de la deutération et de la dégradation est à peu près le même que celle obtenu à  $183^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions il se produit avec le temps une deutération suivie d'une dégradation. Après 24 h sous  $\text{D}_2\text{O}$  il y a deutération partielle (figure 29B). Après 77 h sous  $\text{D}_2\text{O}$ , la deutération est plus forte sans que les groupe CH aliphatiques qui apparaissent vers  $2900 \text{ cm}^{-1}$  soient affectées (figure 29C). Après une deutération de 144 h, il se produit un peu de dégradation (figure 29D).

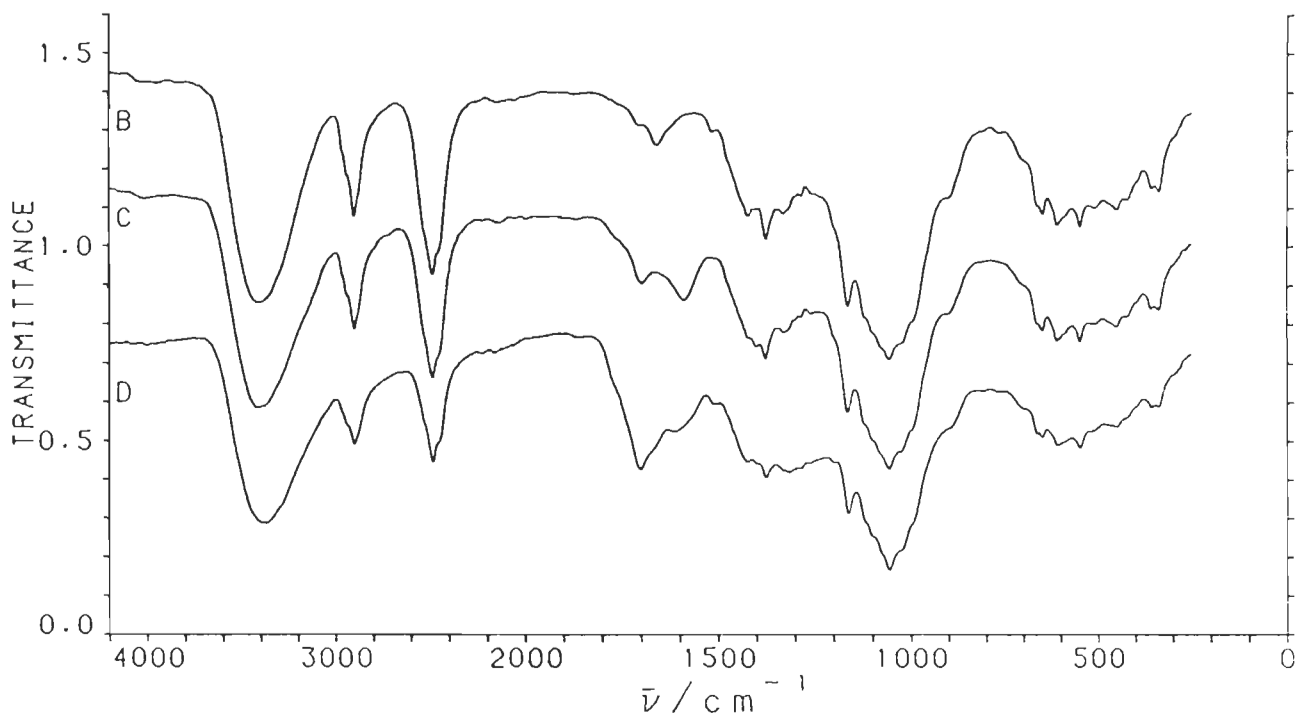


Figure 28. Spectre Ir de la cellulose partiellement deutérée soumise à une humidité relative de 95% pendant 24 h. Cellulose deutérée à 183°C pendant: B, 16 h; C, 41 h; D, 85 h.

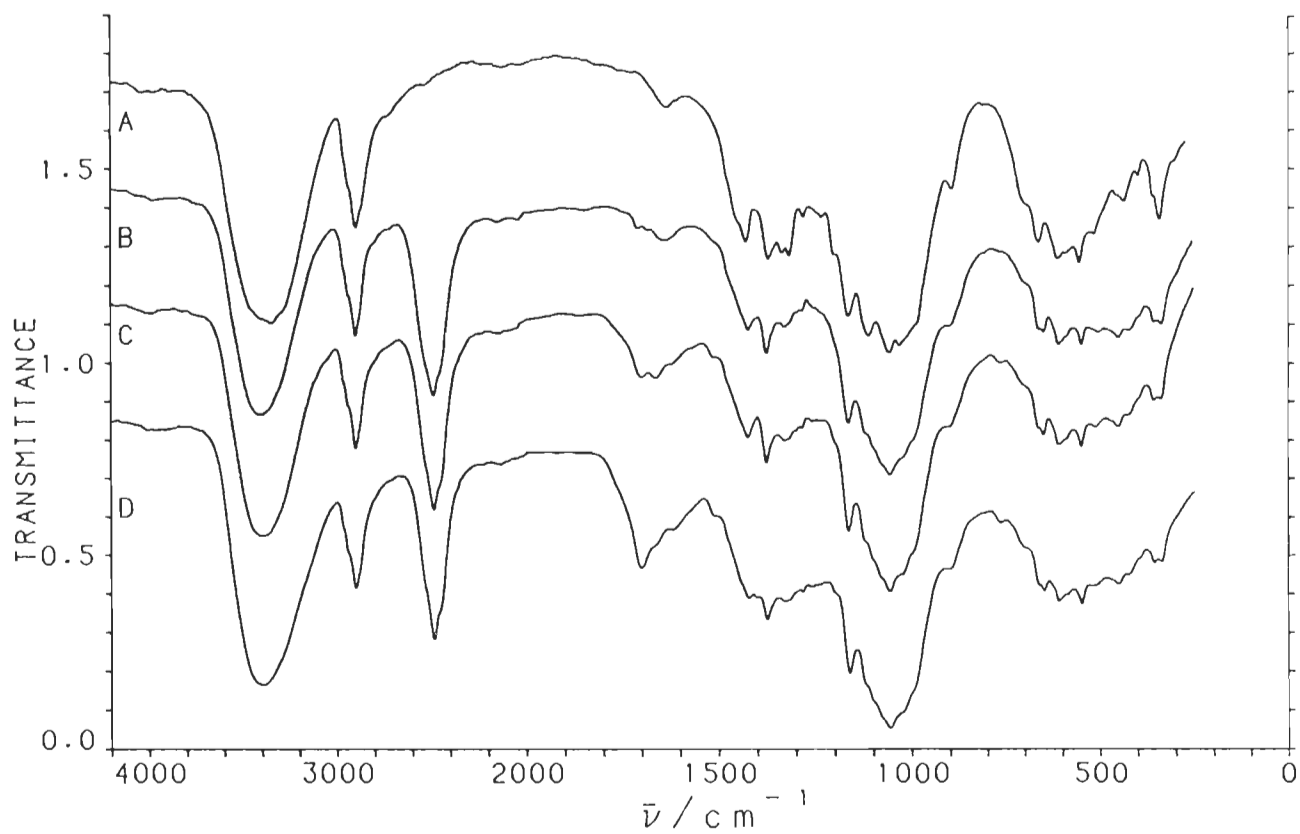


Figure 29. Spectre ir de la cellulose soumise à la deutération à 170°C durant différentes périodes: A, avant deutération; B, pendant 24 h; C, 77 h; D, 144 h.

#### 4.4.2 Exposition à une humidité constante de 58 %

Les échantillons obtenus en 4.4.1. ont été soumis à une humidité relative de 58 % (obtenu avec solution saturée de bromure de sodium hydraté) pendant 24 h. Les spectres sont montrés sur la figure 30.

Ces échantillons ne sont pas très différents des échantillons secs (figure 29). Toutefois, dans le cas du spectre obtenu après 77 h, le massif d'absorption OH situé vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  montre un épaulement vers les basses fréquences.

#### 4.4.3 Exposition à une humidité relative de 95 %

Les échantillons de cellulose partiellement deutérés obtenus en 4.4.1 ont été exposés pendant 24 h à une humidité relative de 95 % (obtenu avec du phosphate acide de sodium hydraté) pendant 24 h. Les spectres sont montrés à la figure 31.

Des différences notables sont observées au niveau du massif d'absorption OH. Cette fois les modifications sont beaucoup plus manifeste que dans le cas précédent. Le massif situé vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  s'est modifié par rapport aux échantillons secs. Toutefois on ne perçoit pas de diminution de la bande OD à  $2500\text{ cm}^{-1}$ .

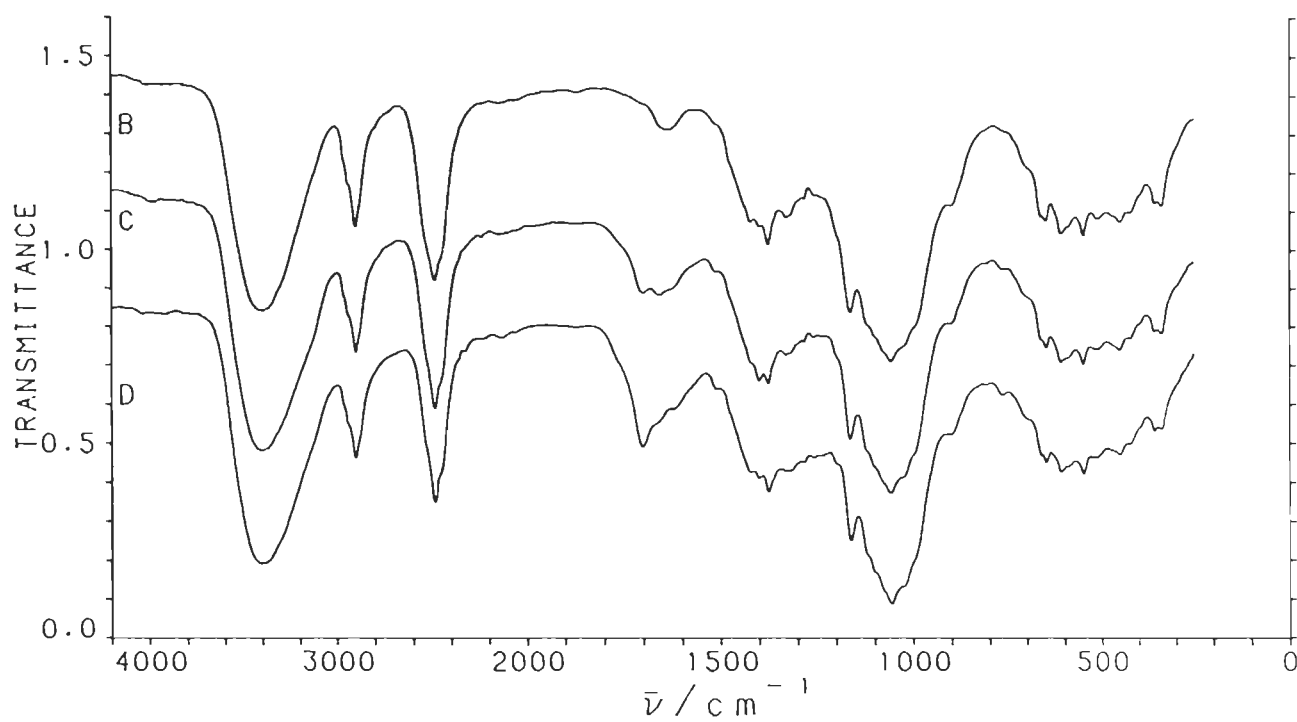


Figure 30. Spectre ir de la cellulose partiellement deutérée soumise à une humidité relative de 58% pendant 24 h. Cellulose deutérée à 170°C pendant: B, 24 h; C, 77 h; D, 144 h.



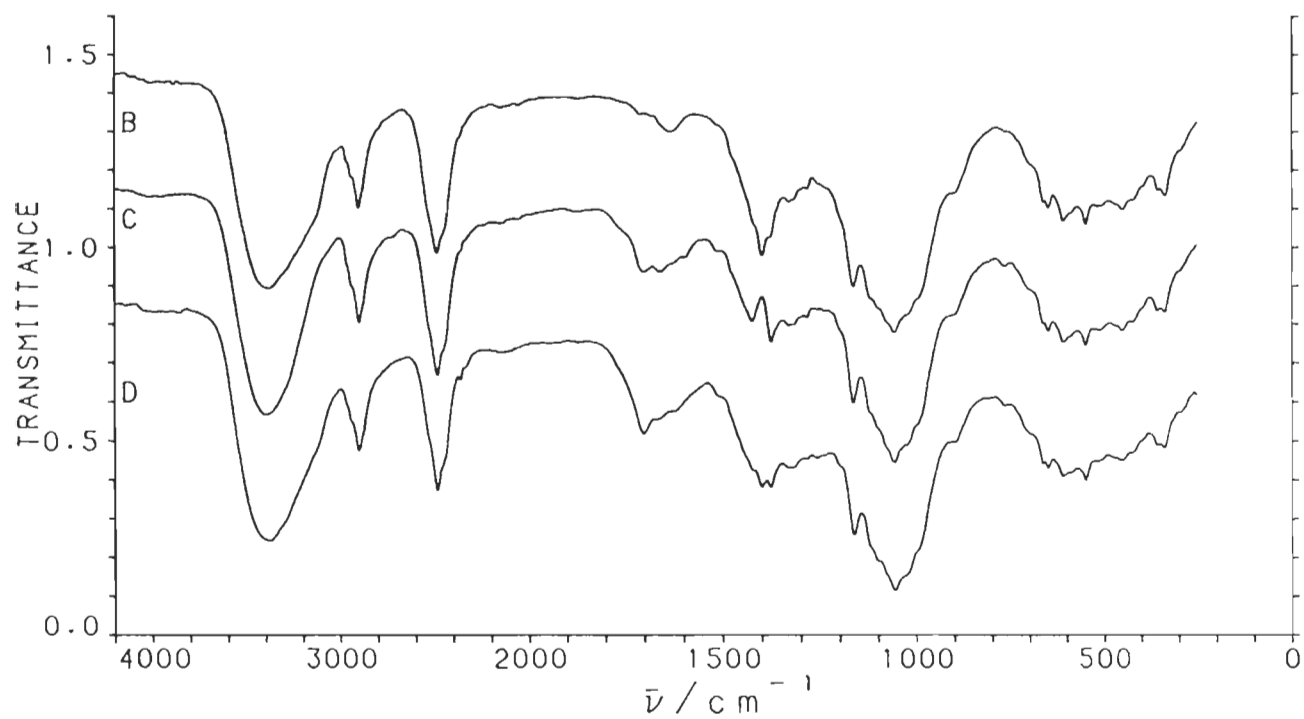


Figure 31. Spectre ir de la cellulose partiellement deutérée soumise à une humidité relative de 95% pendant 24 h. Cellulose deutérée à 170°C pendant: B, 24 h; C, 77 h; D, 144 h.

#### 4.5 Différence entre la cellulose deutérée sèche et native (170°C, 77 h)

Afin de vérifier le degré de deutération de la cellulose, nous avons obtenu la différence entre la cellulose deutérée sèche et la cellulose native sèche. Les deux spectres ont été normalisés à partir des bandes d'étirement CH et CH<sub>2</sub>. Ces bandes sont stables pourvu que la température n'ait pas dépassé un certain seuil. Les spectres entre 4200 et 2000 cm<sup>-1</sup> sont présentés en absorbance pour mieux comparer les intensités. Le résultat est montré sur la figure 32.

La bande OD obtenue est peu intense par rapport à la bande OH. Cependant le résultat montre qu'il y a quand même eu deutération. Les bandes négatives, au niveau du massif d'absorption OH, indique que des groupements OH ont été remplacés par des groupements OD. Ceci montre que la deutération s'est faite. Comme il y a peu de changements dans les bandes de structure (1500 à 800 cm<sup>-1</sup>), la deutération n'a probablement atteint que les bouts de chaînes et quelques groupements OH de surface.

L'examen du spectre de différence (figure 32C) laisse voir deux bandes dans la région de 3400 cm<sup>-1</sup>. Une première bande située approximativement vers 3200 cm<sup>-1</sup> est associée à des liaisons hydrogènes intramoléculaires. La seconde bande vers 3560 cm<sup>-1</sup> à des liaisons hydrogène intermoléculaires.

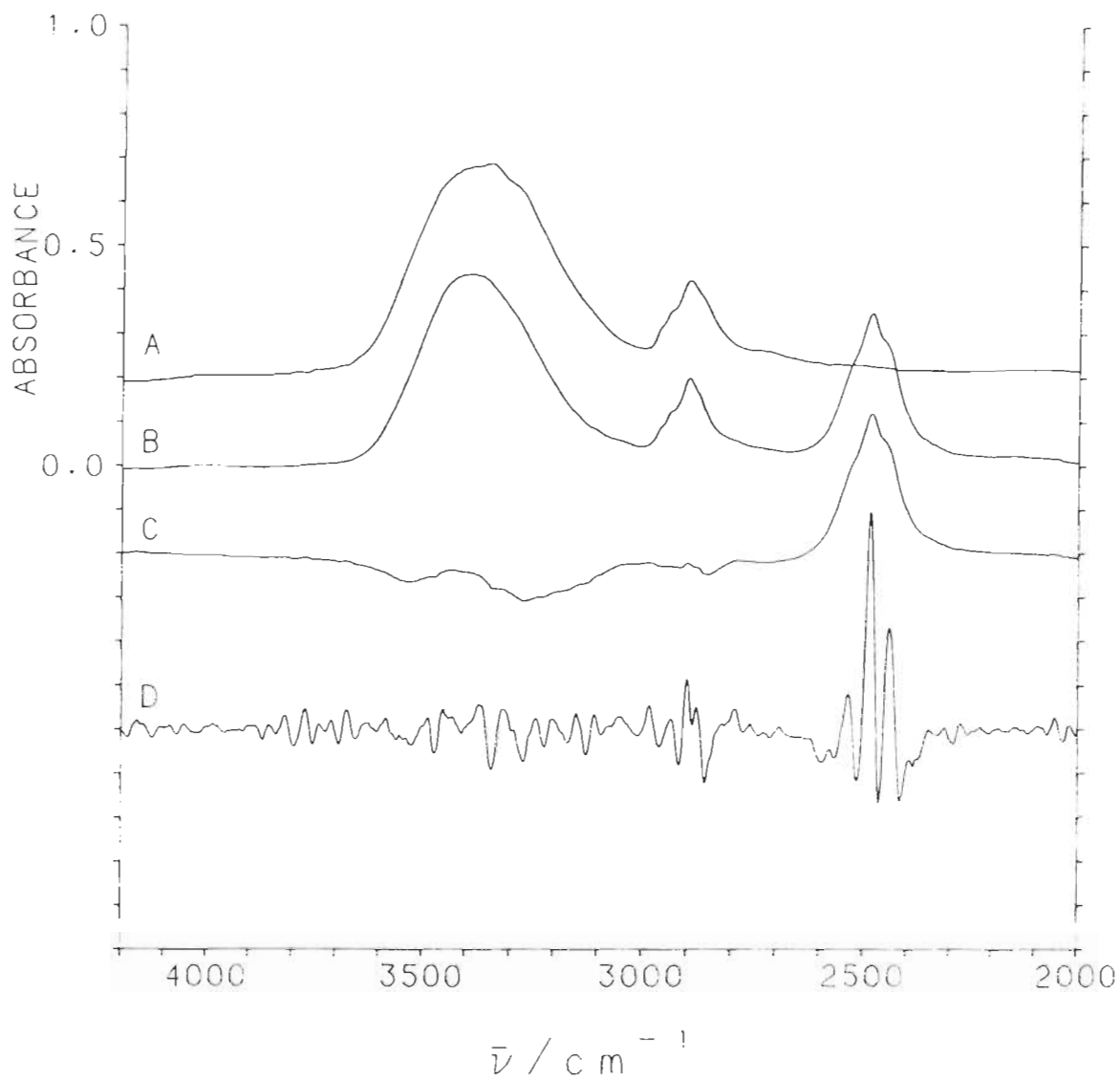


Figure 32. Différence entre la cellulose deutérée à 170°C pendant 77 h et la cellulose-H sèche: A, cellulose-H; B, cellulose deutérée; C, différence; D, dérivée seconde de la différence.

#### 4.6 Différence entre la cellulose deutérée sèche et la cellulose deutérée humide.

La différence entre le spectre de la cellulose deutérée humide (à 95 %) et le spectre de la cellulose deutérée sèche est présentée sur la figure 33 entre 4000 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre de la différence a été multiplié par cinq (5) selon l'axe vertical afin de mieux faire ressortir les caractéristiques spectrales. La position des bandes est donnée dans le tableau 4.

Il y a une différence significative qui se manifeste au niveau de la bande OD. Le fait que cette bande soit négative montre qu'il y a eu réhydratation partielle de la cellulose. La dérivée seconde fut faite sur le spectre de différence (figure 32D). Les pics qui se situent entre 3600 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à autant de types d'eau comme le montre la figure 7. Les bandes allant de 3600 à 3350  $\text{cm}^{-1}$  (tableau 5) seraient en fait des molécules d'eau libres ou à des liaisons hydrogène très faibles. A l'opposé, entre 3350 et 3050  $\text{cm}^{-1}$ , les pics seraient dues à des liaisons hydrogène plus fortes. Le tableau 4 donne la liste des positions (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des différents bandes infrarouge d'élongation OH et OD dans la cellulose native et celle partiellement deutérée. Le tableau 5 liste la position

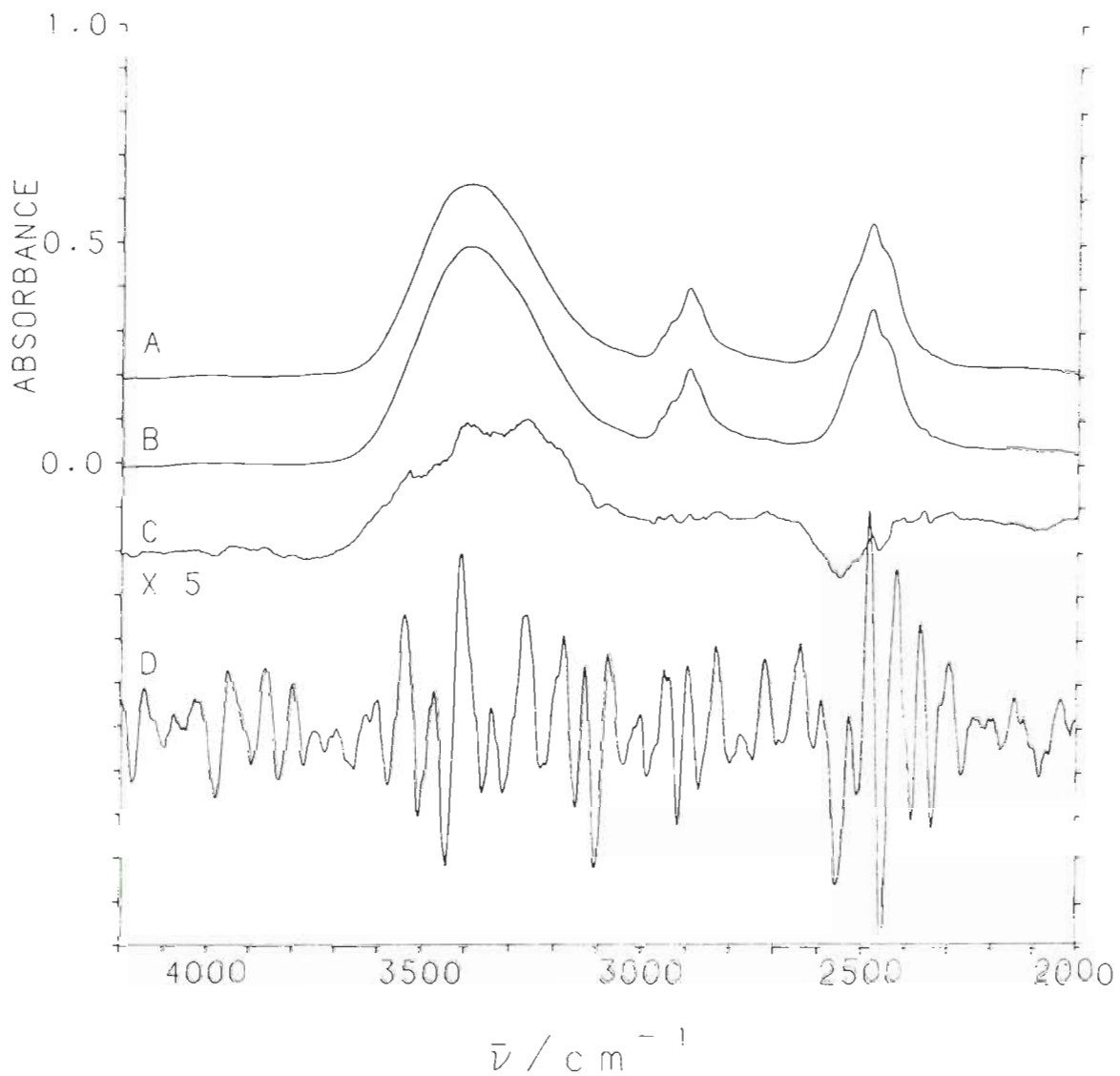


Figure 33. Différence entre la cellulose deutérée à 170°C pendant 77 h et la cellulose deutérée humide: A, cellulose sèche; B, cellulose humide (95% H.R.); C, différence; D, dérivée seconde de la différence.

TABLEAU 4: POSITION (EN  $\text{CM}^{-1}$ ) DES BANDES IR D'ÉLONGATION OH ET OD DANS LA CELLULOSE NATIVE ET CELLE PARTIELLEMENT DEUTÉRÉE.

Substance pure	différence entre cellulose sèche native et celle partiellement deutérée	la différence entre la cellulose (partiellement deutérée) sèche et celle humide	attribution
		3863	?
		3800	?
gaz, 3756 <sup>1</sup>			$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$
dans $\text{CCl}_4$ , 3707 <sup>2</sup>			$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$ monomère
gaz, 3657 <sup>1</sup>			$\nu_1 \text{H}_2\text{O}$
dans $\text{CCl}_4$ , 3615 <sup>2</sup>		3627	$\nu_1 \text{H}_2\text{O}$ monomère
	3560	3600	monomère
	3525	3540	OH part. lié
	3472	3471	OH part. lié OH lié
liquide 3410 <sup>2</sup>	3409	3410	OH lié de $\text{H}_2\text{O}$
	3341	3341	OH lié
	3269	3264	OH lié
	3221		OH lié
	3169	3178	OH lié
	3125	3130	OH lié
	3092	3078	OH lié
gaz, 2788 <sup>1</sup>			$\nu_3 \text{D}_2\text{O}$
dans $\text{CCl}_4$ , 2729 <sup>3</sup>			$\nu_3 \text{D}_2\text{O}$ monomère
gaz, 2671 <sup>1</sup>			$\nu_1 \text{D}_2\text{O}$
dans $\text{CCl}_4$ , 2661 <sup>3</sup>			$\nu_1 \text{D}_2\text{O}$ monomère
	2533	2560	OD part. liée OD part. liée
liquide 2511 <sup>3</sup>		2513	OD liée de $\text{D}_2\text{O}$
	2484		OD lié
	2440	2456	OD lié
			OD lié
		2385	OD lié
		2338	OD lié

<sup>1</sup>T. Shimanouchi (75). <sup>2</sup>C. Chapados et al. (76); <sup>3</sup>Calculé avec le rapport  $\nu_{\text{OH}}/1.3582$

TABLEAU 5: POSITION EN  $\text{CM}^{-1}$  DES BANDES D'ÉLONGATION OH DE SACCHARIDES ET D'EAU DANS LA CELLULOSE

Glucose	Cellobiose	Cellulose	H <sub>2</sub> O dans cellulose	H <sub>2</sub> O <sup>1</sup> pur	Attribution
				3756	$\nu_3$ (gaz)
				3707	$\nu_3$ (dans CCl <sub>4</sub> )
			3627	3657	$\nu_1$ (gaz)
			3600	3615	$\nu_3$ (dans CCl <sub>4</sub> )
			3540		OH presque libre
		3478 (vs)	3471		OH lié externe
		3426 (vs)	3414 (vs)		OH lié externe
			3410	3410	liquide
3410 (s)					OH lié
3358 (vs)	3368 (vs)				OH lié
	3328 (sh)	3344 (vs)	3341		OH lié interne
3314 (vs)					
	3288 (sh)	3271 (s)			OH lié interne
3265			3264		OH lié
3190 (vs)	3187 (sh)				OH lié
			3178		OH lié
			3130		OH lié
			3078		OH lié

strong: intense; very: très; shoulder: épaulement  
 C. Chapados et al. (76).

## CHAPITRE V: CONCLUSION

### 5.1. Conclusion

La principale conclusion que nous pouvons tirer de notre étude est qu'il y a eu une deutération partielle de la cellulose lorsque cette dernière est soumise à la vapeur de  $D_2O$ . Les meilleurs résultats qui ont été obtenus à 170 et à 183°C montrent que la deutération n'est que partielle et n'a pas atteint l'intérieur de la structure de la cellulose. Les spectres obtenus de la cellulose soumise à la deutération donnent des bandes OD moins intenses que les bandes OH. Si la bande OD à  $2500\text{ cm}^{-1}$  a atteint, malgré tout, une certaine intensité pour les spectres dont la deutération s'est faite à 170 et 183°C, c'est grâce aux groupements OH de bouts de chaîne et aux nombreux OH de surface qui ont été affectés par la deutération. Le spectre de différence obtenue en soustrayant le spectre de la cellulose deutérée humide d'avec celui de la cellulose deutérée sèche nous a quand même permis de situer des bandes d'eau qui viennent de la cellulose humide.

L'augmentation de la température sur la deutération de la cellulose n'a donc pas eu l'effet escompté qui était d'obtenir de la cellulose complètement deutérée. A la suite des travaux effectués par Wahba (1-3) sur la deutération de la cellulose, nous avons pensé qu'en augmentant la température, nous augmenterions la deutération. Aussi le modèle de la cellulose (vue



de côté) obtenu par un programme de modélisation moléculaire montre que l'espace disponible entre les chaînes permet d'incorporer des molécules d'eau. Cette structure est montrée sur la figure 34.

Nos résultats montrent qu'il est difficile de deutérer la cellulose. Il est possible qu'en chauffant à des températures relativement élevées (183°C), il y ait augmentation de la stabilité de la cellulose. Il faut considérer que la cellulose micro-cristalline forme un réseau très serré de liaisons inter- et intramoléculaires qui ne se laissent pas briser facilement. Notre hypothèse était que s'il y a renforcement des liaisons inter- et intramoléculaires de la cellulose durant le chauffage, le massif devrait se déplacer vers les basses fréquences. Ce travail montre que tel n'est pas le cas. Le massif d'absorption OH de la cellulose se déplace peu vers les basses fréquences lorsque l'échantillon est chauffé en présence de D<sub>2</sub>O. Notre hypothèse de départ n'a pas été vérifiée.

Hatateyama *et al.* (68), et Zbankov (65) ont suggéré qu'après chauffage de la cellulose, le massif d'absorption se déplaçait plutôt vers les hautes fréquences lorsqu'il y a augmentation des liaisons hydrogène intramoléculaires. Nous n'avons pas observé ce fait sur nos échantillons.

Le groupement OH forme une liaison covalente mais possède

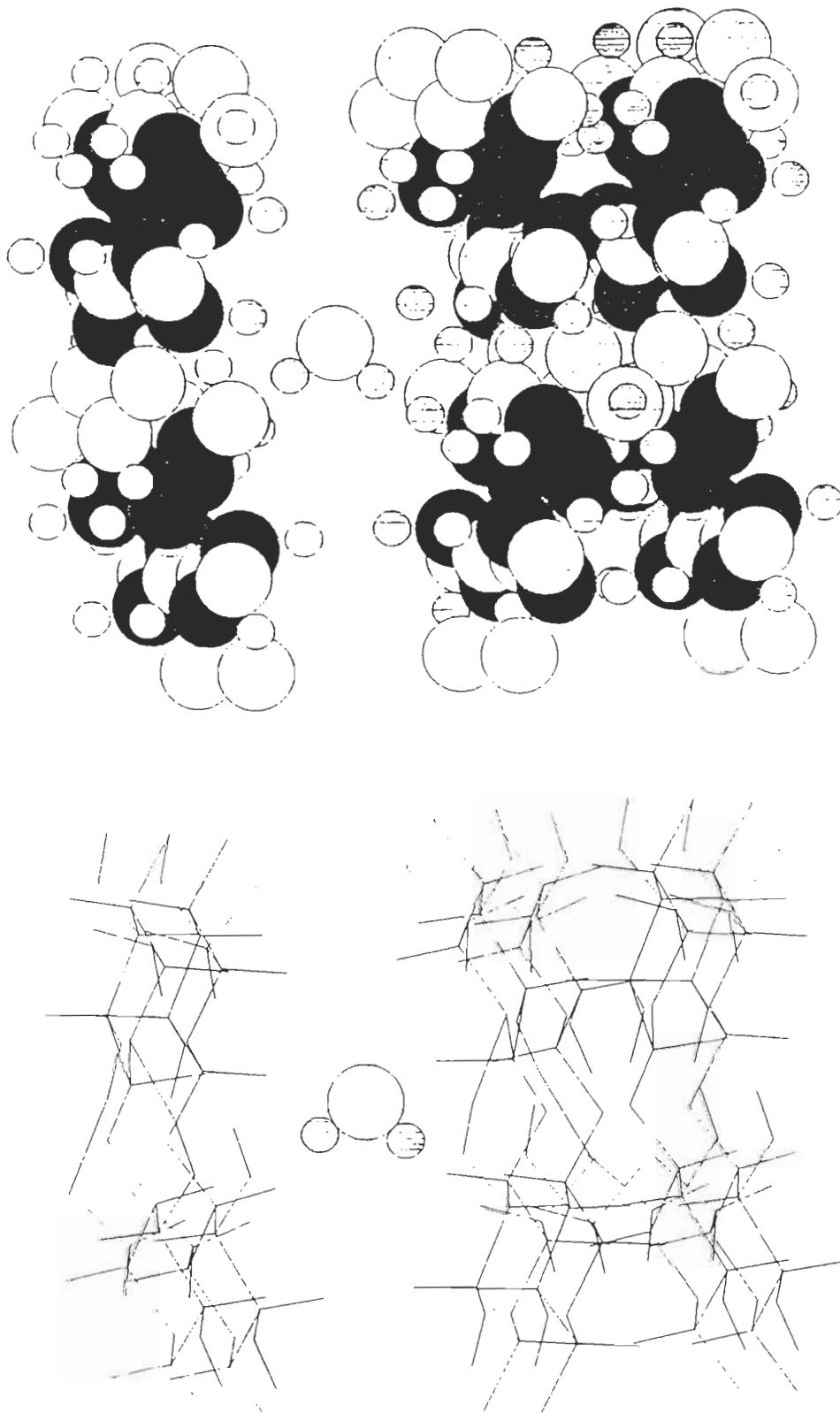


Figure 34. Maille unitaire de la cellulose avec une molécule de H<sub>2</sub>O.

aussi un fort caractère ionique. Sur un spectre, ce groupement absorbe plus fortement vers les hautes fréquences du massif d'absorption (vers  $3600\text{ cm}^{-1}$ ). Si ce même groupement O-H participe à une liaison hydrogène, la liaison covalente est moins forte et laisse une partie de son énergie. Elle absorbe à une fréquence moins élevée sur le massif d'absorption OH. Il est important de souligner que ce sont seulement les liaisons covalentes qui génèrent les spectres dans la région du moyen infrarouge.

La position d'une bande infrarouge d'un groupe OH est déterminée par son attachement à un autre groupement O-H pour former un pont hydrogène. Plus les liaisons covalentes sont fortes, plus les liaisons hydrogène sont faibles. Par exemple à  $3100\text{ cm}^{-1}$ , la liaison hydrogène est assez forte, à  $3300\text{ cm}^{-1}$ , elle est faible et à  $3600\text{ cm}^{-1}$  la liaison est très faible ou bien le groupement n'est pas rattaché du tout et c'est de l'eau libre.

La figure 32 montre la différence entre la cellulose deutérée et la cellulose sèche (170 C, 77 h). Sur ce spectre nous observons un massif situé vers  $3200\text{ cm}^{-1}$ , et un autre situé vers  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Le massif à  $3200\text{ cm}^{-1}$  correspondrait à des liaisons intramoléculaires et le massif à  $3500\text{ cm}^{-1}$  à des liaisons intermoléculaires selon l'hypothèse que ces dernières forment des liaisons moins fortes que les liaisons intramolé-

culaires. Selon notre hypothèse, le pic à  $3200\text{ cm}^{-1}$  montre que la deutération affecte plus les liaisons intramoléculaires lorsque la température est augmentée. De plus, il faut tenir compte de l'encombrement et de l'environnement créés par les liaisons intramoléculaires. En augmentant la température, des liaisons intramoléculaires se forment lorsque la température n'a pas été trop élevée sans atteindre la température de dégradation.

Sur la figure 33 qui montre le spectre de la différence entre le spectre de la cellulose deutérée humide et celui de la cellulose deutérée sèche ( $170^{\circ}\text{C}$ , 77 h), nous avons noté deux massifs. Un premier massif situé vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  consiste en des molécules d'eau plus ou moins rattachées à la cellulose. Un second massif entre  $3400$  et  $3650\text{ cm}^{-1}$  consiste en des molécules d'eau libres ou rattachées très faiblement. Nous pouvons dire que si la deutération n'a été observée que faiblement sur les meilleurs spectres, l'examen de la différence montre cependant que les molécules d'eaux libres ou très faiblement liées de la cellulose se situent entre  $3700$  et  $3450\text{ cm}^{-1}$ .

Toutefois nous pouvons nous interroger sur les températures réelles de deutération. Les effets combinés de la pression et de la température dans le tube en acier ont permis à la cellulose de se décomposer en-dessous de la température normale de décomposition ( $300^{\circ}\text{C}$ ). Nos résultats indiquent qu'il est dif-

ficile de deutérer la cellulose au-dessus de 183°C sans la dégrader.

Pour avoir une idée de la décomposition réelle de nos échantillons, nous avons comparé la figure 22a de Zawadski (70) avec notre figure 26, pour la région où apparaît les groupements carbonyles ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ). Nous remarquons que l'échantillon deutéré à 183°C pendant 85 h se compare à la courbe numéro deux de Zawadski et qui fut obtenu à 250°C. Pour nos essais, la pression élevée dans le tube hermétiquement fermée a certainement contribué à la dégradation de la cellulose.

## 5.2. Recommandations

Suite à ces résultats, nous pensons que la méthode de deutération employée pourrait être améliorée si l'accessibilité des groupes OH de la cellulose était augmentée. Shimouda (77) a travaillé sur l'hydrolyse acide de la cellulose du coton. Il a remarqué une relation entre l'hydrolyse, le changement de cristallinité et l'accessibilité de la cellulose. Il a également observé qu'une légère hydrolyse acide cause un changement dans la vibration d'élongation OH des liaisons hydrogène intermoléculaires, et déplace légèrement le massif d'absorption vers les basses fréquences. Sur la cellulose micro-cristalline, une légère hydrolyse acide permettrait une deutération plus prononcée. La deutération de la cellulose amorphe devrait être plus forte que celle sur la cellulose cristalli-

ne. C'est une hypothèse à vérifier. Hatakeyama *et al.* (78-80) ont étudié les changements de structure de la cellulose amorphe traitée thermiquement et maintenue à des taux variés d'humidité. Les analyses aux rayons X révèlent un état cristallin semblable à celui de la cellulose II. Cette dernière forme un réseau cristallin plus serrée que celui de la cellulose que nous avons étudié (cellulose I), en faisant un plus grand nombre de liaisons intermoléculaires.

La méthode des pastilles de KBr est une méthode simple d'échantillonnage qui a servi à évaluer la spectroscopie infrarouge comme méthode analytique pour la détermination de l'effet du chauffage sur la cellulose. Mais avec cette méthode nous ne connaissons pas la quantité exacte d'humidité dans la pastille après la pression qu'elle doit subir ni le degré d'homogénéité de la cellulose dans le bromure de potassium. Cette méthode rend aussi difficile l'interprétation et la comparaison des spectres obtenus car il faut faire une pastille à chaque fois. La fabrication d'une pastille de KBr comporte aussi beaucoup de manipulations et il est difficile de s'assurer que le KBr et la cellulose sont parfaitement secs.

A cet égard, la méthode du film de cellulose choisit par Wahba (2,3) pour la deutération comporte moins de manipulations. C'est toujours le même échantillon dans le spectrophotomètre infrarouge. Il y a seulement des paramètres qui changent tels

que les pressions de vapeur de  $D_2O$ , d'eau et d'azote sec. L'interprétation et la soustraction entre les spectres des échantillons humides et secs, deutérés ou non deutérés, se font plus aisément.

Cette étude est un travail exploratoire pour évaluer la spectroscopie infrarouge comme outil analytique dans l'analyse de la cellulose. Nous avons utilisé la méthode des pastilles de KBr afin de connaître la nature des liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose et celle entre les différents types d'eau de la cellulose. Cette méthode a montré qu'on pouvait utiliser la technique de l'infrarouge pourvu qu'un traitement informatique des données soit fait.

Plusieurs méthodes d'échantillonnage restent à explorer afin de cerner davantage l'organisation des liaisons hydrogène et des différents types d'eau dans la cellulose. Nous devrions vérifier l'emploi de la technique ATR, de la réflectance diffuse, de l'enclume au diamant et de photoacoustique. Ces techniques nécessitent peu de préparation de l'échantillon. En examinant les pics obtenus et en connaissant la quantité d'eau dans un échantillon donné, nous pourrions établir un rapport entre le taux de siccité et les position et l'intensité des bandes OH.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Wahba, M., Arkiv fur Kemi **29** (32), 395 (1968).
2. Wahba, M., Chemica Scripta **11** (4/5), 151, (1977).
3. Wahba, M., Chemica Scripta **11** (4/5), 158 (1978).
4. Payen, A., Compte-rendu **7**, 1052 (1838).
5. Ost, H., Z. Angew Chem. **19**, 993 (1906).
6. Crum, W., Phil. Mag. **30**, 426 (1847).
7. Crum, W., Justus Liebigs Ann. Chem. **62**, 233 (1847).
8. Willstatter R., Zechmeister L., Chem. Ber. **46**, 2401 (1913).
9. Irvine, J.C., Hirst, E.L., J. Chem. Soc. **123**, 518 (1923).
10. Freudenberg, K., Plankenhorn, E., Boppel, H., Chem. Ber. **71**, 2435 (1938).
11. Friese, H., Hess, K., Justus Liebigs Ann. Chem. **456**, 38 (1927).
12. Spencer, C.C., Cellulosechemie **10**, 61 (1921).
13. Casey, J.P., "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology". Vol. 1, John Wiley and Sons, third Edition, (1980).
14. Maréchal, Y., La Recherche **20** (209), 482 (1989).



15. Latimer, W.M., Rodebush, W.H., J. Am. Chem. Soc. **42**, 1419 (1920).
16. Pauling, L., "The nature of the chemical bonding", 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, (1960).
17. Tsuboi, M., J. Pol. Sc. **25**, 159 (1957).
18. Marrinan, H.J., Mann, J., J. Pol. Sc. **21**, 301 (1956).
19. Marrinan, H.J., Mann, J., J. Pol. Sc. **32**, 357 (1958).
20. Liang, C. Y., Marchessault, R.H., J. Pol. Sc. **37**, 385 (1958).
21. Liang, C. Y., Marchessault, R.H., J. Pol. Sc. **39**, 269 (1959).
22. Liang, C. Y., Marchessault, R.H., J. Pol. Sc. **43**, 71 (1960).
23. Gardner, K.H., Blackwell, J. Biopolymer 1974, **13** (1975).
24. Kolpak, F.J., Blackwell, J., Macromolecules **8**, 563 (1975).
25. Kolpak, F.J., Blackwell, J., Macromolecules **9**, 273 (1976).
26. Sarko, A., Muggli, R., Macromolecules **7**, 486 (1974).
27. Stipanovick, A.J., Sarko, A., Macromolecules **9**, 851 (1976).
28. French, A.D. Cellulose chemical and applications. Academic Press, 84-111 (1985).

29. Kennedy, J.F., et Coll., Cellulose and its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications, Ellis Horwood Limited, Chicester, England, p. 51, (1985).
30. Blackwell, J., ACS Symp. Ser. **48**, 208 (1977);  
O'Brien, R.N., Hartman, K. J. Poly. Sci. 34, 293 (1971).
31. Sjostrom, E., "Wood Chemistry Fundamentals and Applications", Academic Press, New York, (1981).
32. Kremer, R.D., Tabb, D., Am. Labo., 136 (février 1990).
33. Cabradilla, K.E., Zeronian, S.H., "Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and lignins". Academic Press, pp. 73-97 (1976).
34. Lapointe, R. "Précis de la cellulose". CEGEP de Trois-Rivières, chapitre 1, pp. 3-38 (1988).
35. Baribeault, R., Valade, J.L. "Séchage du papier et technologie infrarouge". Centre de recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, (1988).
36. Bonin, J. "Les machines à papier". CEGEP de Trois-Rivières, chapitre 8 et 9, pp. 169-202 (1989).
37. Sharma, R., Tappi Seminar Notes **171** (1986).
38. Roth, R., Pulp and Paper Canada **76** (4), 85 (1975).
39. Lemaitre, A., La Papetier 27, (février 1989).
40. Faucher, G., "Physique moderne", Ecole Polytechnique de Montréal (1976).

41. Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", John Wiley and Sons (1960).
42. Bauman, F., ATIP, **38** (6-7), (1984).
43. Chapados, C., Trudel, M., Fitzback, L., Gauthier, A., "Problématique et résultats des mesures en DSC et en spectroscopie IR des saccharides", Bulletin numéro 2, Laboratoire de spectroscopie moléculaire et Centre de recherche en pâtes et papiers, UQTR, 1991.
44. Banwell, C.N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy" McGraw-Hill Book Company, Third edition, 1983.
45. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S.Jr., "Introduction to Spectroscopy", Saunders College (Philadelphia), 1979.
46. Pandey, S.N. J. Applied Pol. Sc. **34** (3), 1199 (1987).
47. Savitsky, A., Golay, M.J.E., Anal. Chem. **36**, 1627 (1964).
48. Ruckdeschel, F., Krinsky, J.A., Byte, **6**(3), 262 (1981).
49. Trudel, M., Chapados, C., "Traitement informatique des spectres ", Bulletin numéro 03 du Laboratoire de spectroscopie moléculaire, Université du Québec à Trois-Rivières, (1988).
50. Trudel, M., Communication privée.
51. O'Connor, R.T., Dupre, E.F., McCall, E.R., Anal. Chem. **29**, 998 (1957).
52. O'Connor, R.T., Dupre, E.F., McCall, E.R., Anal. Chem. **28**, 542 (1958).

53. Asnes, H., Wickman, B.O., J. Applied Pol. Sc., **10**, 1323 (1966).
54. Pandey, S.N., Iyengar, R.L.N., Journal Text. Inst. **38**, 675 (1968).
55. Keighley, J.H., Pandey, S.N., Journal Text. Inst. **67**, 23 (1976).
56. Albery, I., "Proton Transfer Reactions", Chapman et Hall, London, Chapitre 9, (1975).
57. Mann, J., Marrinan, H.J., (a) Trans. Faraday Soc. **52**, 481 (1956); (b) Trans. Faraday Soc., **52**, 487, (1956); (c) Trans. Faraday Soc., **52**, 492 (1956).
58. Jeffries, R., Polymer **4**, 375 (1963).
59. Sumi, Y., Hale, R.D., Ranby, B.G., Tappi **46**, 126 (1963).
60. Sumi, Y., Hale, R.D., Meyer, J.A., Leopold, B., Ranby, B.G., Tappi **47**, 621 (1964).
61. Vinogradov, S.N., Linnel, R.H., "Hydrogen Bonding", Van Nostrand Reinhold Co., New York, Chapitres 3 et 5 (1971).
62. Hydrogen Bond Studies 100. Survey, Institute of Chemistry, University of Uppsala, Box 531, S-751 31 Uppsala, Sweden, (1975).
63. Schuster., P., Zundel, G. Sandorfy, C. (eds), "The hydrogen bond. Recents developments in Theory and experiments.". North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1976).

64. Hse., Chung-Yun, Bryant, B.S., Japan Wood Res. Soc. 12 (4), 186 (August 1966).
65. Zhbankov, R.G., J. Pol. Sc. Part C, 16, 4629 (1969).
66. McCall, E.R., Morris, N.N., Tripp, V.W., Applied Spectroscopy 25, 196, (1971).
67. Higgins, H.G., Stewart, C.M., Harrington, K.J., J. Pol. Sc. 51, 59 (1961).
68. Hatakeyama, H., Nagasaki, Yurugi, T. Carbohydrate Research 48, 149 (1976).
69. Morterra, C., Low, J.D., Carbon 21 (3), 283 (1983).
70. Zawadzki, J. Carbon 16(6), 491 (1978)
71. Dollimore, D., Hoath, J.M., "A study of the thermal degradation of cellulose by evolved gas analysis", Proceedings European Symposium on Thermal Analysis, 576-579 (1981).
72. Dollimore, D., Hoath, J.M., Thermochimica Acta 45, 103 (1981).
73. Béliveau, J., "Le traitement information des spectres infrarouges", Projet de fin d'étude et séminaire, Département de chimie-biologie, Université du Québec à Trois-Rivières, 1979.
74. Béliveau, J., Chapados, C., "Traitement informatique des spectres infrarouges, Bulletin no. 02, Laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Université du Québec à

Trois-Rivières, 1981.

75. Shimanouchi, T., Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. U.S. 39 10 (1972);
76. Chapados, C., Can. J. Chem. 66, 273 (1988)
77. Shimouda, H.G., Cellulose Chemistry and Technology 8, 319 (1974).
78. Hatakeyama, H., Hatateyama, T., Nakano, J., "The effect of hydrogen-bond formation on the structure of amorphous cellulose", Applied Polymer Symposium 28, 743 (1976).
79. Hatakeyama, H., Hatakeyama, T., Shimomaruko, O., "Formation of hydrogen bonding by heat-treatment of amorphous cellulose", Reports of Progress in Polymer Physics in Japan, Vol. XVI, (1973).
80. Hatakeyama, H., Hatakeyama, T., Nakano, N., Cellulose Chemistry and Technology 8, 495 (1974).